UNTERSUCHUNGEN AN WÄSSRIGEN ISOPOLYMOLYBDATLÖSUNGEN

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Bernd Schönfeld
aus Auerbach

Göttingen 1973

UNTERSUCHUNGEN AN WÄSSRIGEN ISOPOLYMOLYBDATLÖSUNGEN

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Bernd Schönfeld
aus Auerbach

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Professor Dr. O. Glemser

Korreferent : Professor Dr. H.G. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung : 12. 7. 1973

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1971 bis Februar 1973 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Glemser, danke ich sehr für sein stetes Interesse und seine Förderung und Unterstützung der Arbeit.

Herrn Dr. K.H. Tytko danke ich sehr herzlich für die wertvollen Anregungen und Diskussionen, vor allem aber für sein persönliches Interesse und seine Unterstützung, die er mir bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit stets zuteil werden ließ.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534922_0011

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Polymolybdate und Polywolframate als Festkörper	2
1.2 Polymolybdate und Polywolframate in Lösung	9
1.3 Problemstellung und Wahl der Methode	12
2. Ramanspektroskopische Untersuchungen an angesäuerten Molybdatlösungen	13
2.1 Grundlagen und Prinzip der Methode	14
2.2 Durchführung der Messungen	2o
2.3 Auswertung der Messungen	24
3. Raman- und IR-Spektren fester Polymolybdate	36
3.1 Besondere Einflüsse auf die Ramanspektren von Festkörpern	36
3.2 Darstellung und Identifizierung der Polymolybdatfestkörper	38
4. Vergleich der Ramanspektren von angesäuerten Molybdatlösungen mit Molybdatsalzen nach der "fingerprint-Methode"	6o

Seite

5. Molgewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge 67

5.1 Methoden und Theorie der Molgewichtsbestimmung mit der Ultrazentrifuge 69

5.2 Meßergebnisse 73

6. Röntgenographische Untersuchungen 81

7. Diskussion der Ergebnisse in Verbindung mit Rechnungen nach dem Massenwirkungsgesetz 88

8. Zusammenfassung 96

9. Literaturverzeichnis 1oo

1. Einleitung

Monomolybdationen, MoO_4^{2-}, besitzen wie viele andere Oxokomplexe vor allem der Übergangsmetalle die Fähigkeit, in wässriger Lösung bei Zugabe von H^+-Ionen zu diskreten Mehrkernkomplexen zu aggregieren. Sind an der Aggregation nur Molybdationen beteiligt, entstehen Isopolymolybdationen, sind auch Ionen anderer Elemente, wie P, Te, Mn, Ce usw. beteiligt, bilden sich Heteropolymolybdationen. Bei einem Säuregrad* $Z < 2$ liegen die Isopolymolybdationen als Anionen vor. Bei höheren Säuregraden ($Z > 2$) müssen sich kationische Spezies bilden. Die Oxydhydrate $MoO_3 \cdot H_2O$ und $MoO_3 \cdot 2H_2O$ sind Neutralstoffe und entstehen bei $Z = 2$.

Salze von Polyanionen sind schon seit über 1oo Jahren bekannt. Seit etwa 4o Jahren versucht man die Natur

---

* Der Säuregrad Z ist das Molverhältnis der umgesetzten Protonen zu den eingesetzten Molybdationen in der Lösung:

$$(1) \qquad Z = \frac{C_{H^+} - c_{H^+} + K_W/c_{H^+}}{C_{MoO_4^{2-}}}$$

Einsatzkonzentrationen sind mit großem C (z.B. C_{H^+} = Einsatzkonzentration an H^+-Ionen), Gleichgewichtskonzentrationen mit kleinem c bezeichnet. $K_W = c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$ ist das Ionenprodukt des Wassers.

der Polyanionen und Polykationen aufzuklären, wobei die verschiedensten Untersuchungsmethoden angewandt wurden. Umfassende Darstellungen des jeweiligen Forschungsstandes finden sich in den Arbeiten von JANDER und JAHR (1934)[1], SOUCHAY (1943)[2], LINDQVIST (1950)[3], KEPERT (1962)[4], AVESTON et al. (1964)[5], GLEMSER et al. (1965)[6][7], JAHR und FUCHS (1966)[8], SASAKI und SILLÉN (1967)[9], so daß hier nur der augenblickliche Erkenntnisstand und einige sich daraus ableitende Fragen für das Molybdatsystem beschrieben werden sollen. Es erweist sich als sehr nützlich, nebenbei auch einen Blick auf das Wolframatsystem zu werfen, da trotz aller Verschiedenheit im Detail sich beide Systeme doch im Prinzip sehr ähnlich verhalten.

1.1 Polymolybdate und Polywolframate als Festkörper

Als wertvolle Stütze für die Untersuchung der Natur der Polyanionen und Polykationen in wässriger Lösung erweist sich die Kenntnis der bei bestimmten P* bzw. Z-Werten

---

* Der Ansäuerungsgrad P ist das Molverhältnis der eingesetzten Protonen zu den eingesetzten Molybdationen:

$$(2) \qquad P = \frac{C_{H^+}}{C_{MoO_4^{2-}}}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2) in Gleichung (1) ergibt sich:

aus Molybdatlösungen bzw. Wolframatlösungen ausfallenden Salze und Neutralstoffe. Die meist komplizierte Struktur eines Polyanions oder Polykations läßt sich zur Zeit nur mittels einer Röntgenstrukturanalyse von kristallinen Polymolybdat- bzw. Polywolframatsalzen exakt bestimmen. Wenn schlechtes Kristallisationsvermögen der Salze eine Strukturanalyse unmöglich macht, kann man aus dem analytischen Verhältnis $r = MoO_3 : Me_2O$ (Me = einwertiges Metall) den Z^+-Wert* ($Z^+ = 2 - 2/r$) des im Salz vorliegenden Isopolyanions ermitteln. Mit weiteren Hilfsuntersuchungen (z.B. Molgewichtsbestimmungen) kann man oft schon den Z^+-Wert als rationalen Bruch festlegen. Im folgenden seien kurz die bisher durch Röntgenstrukturanalysen gesicherten diskreten Polymolybdat- und Polywolframatspezies, die in Form von Salzen aus wässrigen Lösungen auskristallisieren, aufgeführt.

Forts. von S. 2:

$$(3) \qquad Z = P - \frac{c_{H^+} - K_W/c_{H^+}}{c_{MoO_4^{2-}}}$$

Bei Ansäuerungsgraden $P > 1{,}5$ ist im Molybdatsystem $Z < P$.

* Der Z^+-Wert eines Isopolyanions ist durch das Verhältnis der stöchiometrischen Koeffizienten p und q von H^+ und MoO_4^{2-} in der Bruttobildungsgleichung (4) (S.9) definiert.

Im Lithiumwolframat 7 $Li_2WO_4 \cdot 4\ H_2O$, dessen Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse allerdings hydrothermal hergestellt wurden, liegen neben tetraedrischen Monowolframationen auch aus WO_6-Oktaedern aufgebaute $W_4O_{16}^{8-}$-Gruppen vor (Abb. 1)[10]. Der Z^+-Wert dieses Polyanions beträgt 0. Man kann es sich durch Addition von 4 Monowolframationen ohne Kondensationsreaktion entstanden denken.

Das Heptamolybdatanion (ältere Bezeichnungsweise: Paramolybdation) $Mo_7O_{24}^{6-}$ (Abb. 2) mit einem Z^+-Wert von 1,143 konnte in den Heptamolybdatsalzen des Ammoniums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums nachgewiesen werden[11)-14)]. Im Wolframatsystem entspricht vom Ansäuerungsgrad her das Parawolframat-B-Ion $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ (Abb. 3) mit dem Z^+-Wert 1,167 dem Heptamolybdation. Die Struktur wurde am Natriumsalz und Ammoniumsalz bestimmt[15)16)17)].

Das Oktamolybdation $Mo_8O_{26}^{4-}$ (ältere Bezeichnungsweise: Metamolybdat) (Abb. 4), das im Ammoniumsalz $(NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot 4\ H_2O$ nachgewiesen wurde[18)], und das Metawolframation $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ (Abb. 5) haben beide einen Z^+-Wert von 1,5o, aber ganz andere Strukturen[19)].

Gleiche Struktur[2o)] und gleichen Z^+-Wert von 1,67 haben die $W_6O_{19}^{2-}$- und $Mo_6O_{19}^{2-}$-Isopolyanionen (Abb. 6), die in den Tetrabutylammoniumsalzen gefunden wurden[21)]. Da

diese Salze aber aus acetonischer Lösung umkristallisiert werden, ist eine enge Beziehung zu den übrigen diskreten Polyanionen nicht gesichert.

In dem Salz $K(MoO_2Cl_2H_2O)_3Cl$, das aus stark HCl-haltigen K_2MoO_4-Lösungen auskristallisiert, kann man die neutrale $(MoO_2Cl_2H_2O)_3$-Gruppe (Abb. 7) formal als Isopolykation $Mo_3O_6^{6+}$ mit einem Z^+-Wert von 4,o betrachten[22].

Für die Bildung der verschiedenen diskreten Heteropolyanionen des Molybdäns und Wolframs sind neben dem Ansäuerungsgrad vor allem die Eigenschaften der Heteroatome verantwortlich, Man kann die Heteropolyanionen des Molybdats und Wolframats nach ihrem analytischen Verhältnis Heteroatom/Mo oder W in folgende Gruppen einteilen, wobei das Polymolybdat- bzw. Polywolframatgerüst jeweils gleich ist:

a) Analytisches Verhältnis 1 : 6

Zu dieser Gruppe zählen die meisten Heteropolymolybdate und Heterowolframate. Strukturbestimmungen der Salze $Na_3[H_6CrMo_6O_{24}] \cdot 8\ H_2O$ und $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7\ H_2O$[13] zeigen ein flaches, ringförmiges Polymolybdatgerüst, die sogenannte "Andersonstruktur", in dessen Mitte das Heteroatom oktaedrisch von 6 O-Atomen umgeben ist (Abb. 8).

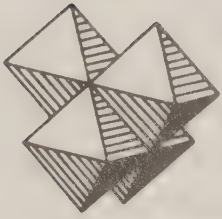

Abb.1: Struktur des $W_4O_{16}^{8-}$-Ions als Baustein des Salzes $7LiWO_4 \cdot 4H_2O$

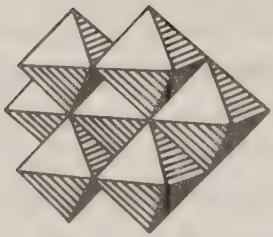

Abb.2: Struktur des $Mo_7O_{24}^{6-}$-Ions

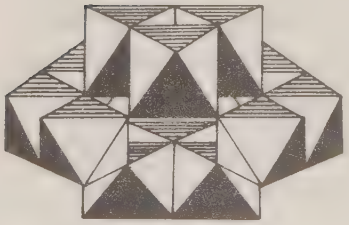

Abb.3: Struktur des $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$-Ions

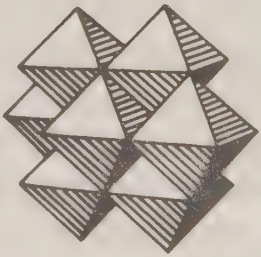

Abb.4: Struktur des $Mo_8O_{26}^{4-}$-Ions

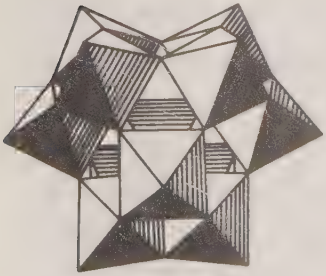

Abb.5: Struktur des $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$-Ions

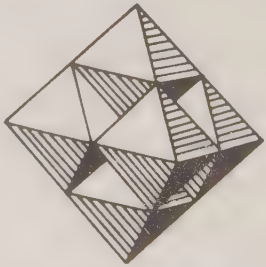

Abb.6: Struktur des $W_6O_{19}^{2-}$- bzw. $Mo_6O_{19}^{2-}$-Ions

b) Analytisches Verhältnis 1 : 9

Die Heteropolyanionen des Molybdats und Wolframats mit Mn und Ni gehören zu dieser Gruppe. Eine Strukturbestimmung des Salzes $(NH_4)_6[MnMo_9O_{32}] \cdot 8\ H_2O$ ist durchgeführt worden[23] und ergab das in Abb. 9 gezeigte Molybdatgerüst. Das Heteroatom in der Mitte ist wiederum oktaedrisch von 6 O-Atomen umgeben.

Das 1:9-Heteropolyanion des Phosphors mit Molybdat (Wolframat) muß korrekt als 2:18-Ion formuliert werden. Die Strukturbestimmung am Salz $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14\ H_2O$ zeigt ein Polywolframatgerüst (Abb. 1o), in dem 2 P-Atome tetraedrisch mit jeweils 4 O-Atomen koordiniert sind[24].

c) Analytisches Verhältnis 1 : 12

Die Strukturbestimmung des $(NH_4)_2[H_6CeMo_{12}O_{42}] \cdot 12\ H_2O$[25] zeigt ein ungewöhnliches Polymolybdatgerüst (Abb. 11). Das Ce-Atom wird von 12 Molybdatoktaedern umgeben, die paarweise gemeinsame Flächen haben, und ist so ikosaedrisch mit 12 O-Atomen koordiniert.

Die 1:12-Heteropolymolybdate und Heteropolywolframate des P, As, Si, Ge usw. haben eine ähnliche Struktur wie das Metawolframation. Strukturbestimmungen von $H_3[PW_{12}O_{4o}] \cdot 29\ H_2O$ und $H_3[PW_{12}O_{4o}] \cdot 5\ H_2O$[19] ergaben ein Polywolframatgerüst, die sogenannte "Kegginstruktur", das auf Grund röntgenographischer Untersuchungen mit dem Metawolframation (Abb. 5) identisch ist[26].

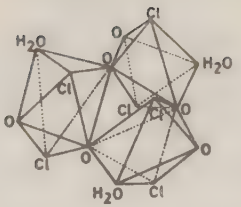

Abb.7: Struktur der $(MoO_2Cl_2H_2O)_3$-Gruppe in der Verbindung $[MoO_2Cl_2H_2O]_3 \cdot KCl$

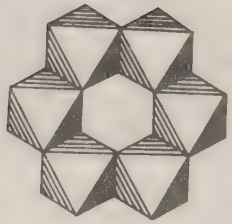

Abb.8: Molybdatgerüst des $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$-Ions

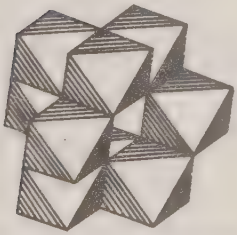

Abb.9: Molybdatgerüst des $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$-Ions

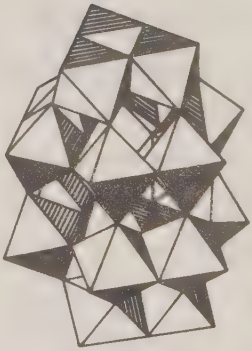

Abb.1o: Wolframatgerüst des $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$-Ions

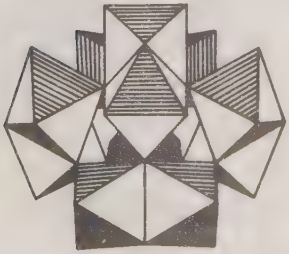

Abb.11: Molybdatgerüst des $[H_6CeMo_{12}O_{4o}]^{2-}$-Ions

1.2 Polymolybdate und Polywolframate in Lösungen

Das Auftreten von Polyanionen und Polykationen in Kristallstrukturen besagt grundsätzlich noch nicht, daß diese Spezies auch repräsentativ für die Gleichgewichte in angesäuerten wässrigen Molybdat- bzw. Wolframatlösungen sind, zumal wenn sich die Salze durch langsame Kristallisation gebildet haben.

Verschiedene physikalische Meßmethoden sind zur Identifizierung der Polymolybdat- bzw. Polywolframatspezies in angesäuerten wässrigen Lösungen herangezogen worden. Die Ergebnisse waren in der Vergangenheit oft verwirrend. In den letzten Jahrzehnten brachte die Verbesserung der Meßmethoden und die Anwendung von Computerrechenprogrammen eine gewisse Klärung der komplizierten Verhältnisse. Die Arbeitsgruppe um SILLÉN entwickelte potentiometrische pH-Titrationen zu einem sehr präzisen Untersuchungsverfahren, das von SASAKI auf das Molybdat- und Wolframatsystem angewandt wurde[9]. Die sich beim Ansäuern ausbildenden Gleichgewichte lassen sich folgendermaßen beschreiben:

$$(4) \qquad p\,H^+ + q\,MO_4^{2-} \rightleftharpoons [H_{(p-2n)}M_qO_{(4q-n)}]^{(2q-p)-} + n\,H_2O \quad , \quad (M = Mo, W)$$

Bei bekannter MO_4^{2-}-Einsatzkonzentration läßt sich beim Ansäuern durch potentiometrische Messung der H^+-Konzen-

tration die Bildung der Gleichgewichte verfolgen. Mit dem Rechenprogamm "LETAGROP" kann durch systematische Variation der Spezies $[H_{(p-2n)}M_qO_{(4q-n)}]^{(2q-p)-}$ und ihrer Bruttobildungskonstanten $\beta_{p,q}$ eine Anpassungsrechnung vorgenommen werden. Als Kriterium für die Richtigkeit der Interpretation der Meßdaten wird z.B. die Standardabweichung der Z-Werte herangezogen.

Daß diese an sich bestechende Methode aber doch ihre praktischen Grenzen hat, zeigt die Untersuchung von angesäuerten und ins Gleichgewicht gebrachten Wolframatlösungen. So sind nach SASAKI in durch längeres Erhitzen ins Gleichgewicht gebrachten Wolframatlösungen auch bei höheren Ansäuerungsgraden ($Z > 1,4$) nur Hexawolframationen (Parawolframat-A-Ionen) der Form $[H_nW_6O_{24}]^{(6-n)-}$ ($n = 1,2,3,4$) vorhanden[27]. Andererseits sind aber in äquilibrierten Wolframatlösungen mit $P \approx 1,5$ als vorherrschender Gleichgewichtsbestandteil Metawolframationen $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$ sicher nachgewiesen[7].

Für das Molybdatsystem werden von SASAKI Heptamolybdationen $Mo_7O_{24}^{6-}$ und ihre protonierten Formen $HMo_7O_{24}^{5-}$, $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ und $H_3Mo_7O_{24}^{3-}$ als Gleichgewichtsbestandteile für angesäuerte Molybdatlösungen (bis $P \approx 1,5$) als vorherrschende Spezies berechnet. Bei höherer Ansäuerung soll ein $Mo_{19}O_{59}^{4-}$-Ion und ein Kation mit der Ladung +1 auftreten, das als $HMo_2O_7^+$ angesehen wird[9]. Abge-

sehen von der Interpretation der Meßwerte bei höheren Ansäuerungsgraden (P > 1,6), die naturgemäß mit einem großen Fehler behaftet sein können, ist das Nichtauftreten des Oktamolybdations $Mo_8O_{26}^{4-}$ im Gleichgewichtsschema von Lösungen mit P ≈ 1,5 bemerkenswert. Die Überprüfung dieses Ergebnisses durch AVESTON et al.[5] mit verschiedenen Untersuchungsmethoden (Brechungsindexmessungen, potentiometrische pH-Titrationen mit Anpassungsrechnungen, Ultrazentrifugenmessungen und Vergleich der Ramanspektren von $(NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot 4\ H_2O$ und einer Lithiummolybdatlösung mit P = 1,5 nach der "fingerprint-Methode") zeigte, daß das Vorliegen von Oktamolybdationen $Mo_8O_{26}^{4-}$ in Gleichgewichten von angesäuerten Molybdatlösungen nicht auszuschließen ist. Zu dem gleichen Ergebnis kamen GLEMSER et al.[6].

Über Heteropolyanionen in Lösung existiert eine große Anzahl von Untersuchungen. Trotzdem muß der heutige allgemeine Erkenntnisstand als chaotisch angesehen werden[28]. Die Hauptschwierigkeit bei systematischen Untersuchungen an wässrigen Lösungen von Heteropolyanionen ist die langsame Ausbildung der Gleichgewichte. Dies hat aber auch den Vorteil, daß Lösungen von Heteropolymolybdat- bzw. Heteropolywolframatsalzen zunächst meist nur ein bestimmtes Anion enthalten[29]. Das am umfassendsten untersuchte System ist das System Phosphat (bzw. Silikat, Arsenat etc.) -Wolframat (bzw. Molybdat).

1.3 Problemstellung und Wahl der Methode

Die Bildung des Heptamolybdations als erste vorherrschende Gleichgewichtsspezies in angesäuerten Monomolybdatlösungen wird heute von fast allen Autoren als richtig anerkannt. Diskrepanzen treten bei der Interpretation der bei höheren Ansäuerungsgraden sich ausbildenden Gleichgewichte auf.

Die Aufgabe dieser Arbeit war es, das Molybdatsystem nochmals durch Anwendung direkter Methoden zu untersuchen. Als neue Methode bot sich die Ramanspektroskopie an, da sich einerseits nach der "fingerprint-Methode" Molybdatsalze und Molybdatlösungen qualitativ vergleichen lassen und andererseits durch Intensitätsmessungen in Verbindung mit Intensitätsdifferenzendiagrammen auch die Bildung von Polymolybdaten in Lösung gut quantitativ verfolgt werden kann.

2. Ramanspektroskopische Untersuchungen an angesäuerten Molybdatlösungen

Meistens werden Ramanspektren von Lösungen zusammen mit IR-Spektren zur Klärung der Molekülstruktur der gelösten Stoffe benutzt. Es kommt dabei hauptsächlich auf die Lage und auf den Polarisierungszustand der Banden an. Die Intensität braucht nur grob bekannt zu sein. Die Anwendung der Ramanspektroskopie auf quantitative Messungen, das bedeutet möglichst genaue Intensitätsmessungen von Banden des Ramanspektrums, ist bisher relativ selten. Viel öfters werden UV-spektroskopische Messungen für quantitative Untersuchungen von Lösungen herangezogen. Im Falle der angesäuerten Molybdatlösungen sind wegen der hohen Extinktionen UV-Untersuchungen aber auf Messungen mit sehr kleinen Konzentrationen oder extrem kleinen Schichtdicken beschränkt. Demgegenüber unterliegt die Konzentration der angesäuerten Molybdatlösungen bei der Anwendung der Ramanspektroskopie auf Intensitätsmessungen nur der Beschränkung durch die Löslichkeitsverhältnisse bei hohen Konzentrationen und durch das Verhältnis Rauschen zu Bandenintensität bei kleinen Molybdatkonzentrationen. Die Intensitätsmessungen von Ramanbanden bringen einige grundsätzliche Schwierigkeiten mit sich, die aber durch geeignete Meß- und Auswertmethoden umgangen werden können.

2.1. Grundlagen und Prinzip der Methode

Die Intensität einer Bande im Ramanspektrum von Lösungen ist proportional der Konzentration des gelösten Stoffes. Die Intensität einer Normalschwingung I_ν im Ramaneffekt ist gegeben durch[30]:

$$(5)\quad I_\nu = K \cdot \frac{(\nu_o - \nu)^4}{\nu\,(1 - \exp(-h\nu/kT))} \cdot (45\bar{\alpha}'^2 + 7\gamma'^2) \cdot c$$

I = gemessene Intensität der Normalschwingung

c = molare Konzentration

ν_o = Frequenz des Erregerlichtes

ν = Frequenz der Normalschwigung

$\bar{\alpha}'$ = Ableitung Hauptpolarisierbarkeit nach der Normalkoordinate

γ' = Ableitung der Anisotropie nach der Normalkoordinate

K = apparative Konstante

h = Wirkungsquantum

k = Boltzmann-Konstante

T = absolute Temperatur

Bei gleichbleibender Konzentration eines bestimmten Stoffes kann sich während einer Versuchsreihe aber doch die Intensität seiner Banden ändern[31]. Dies kann einerseits durch Veränderung der Eigenschaften der Lösung, wie z.B. durch Veränderung des Brechungsindex, Veränderung der Umgebung des gelösten Stoffes und Veränderung oder Auftreten von Fluoreszenz oder Färbung geschehen. Andererseits können auch die Meßbedingungen schwanken,

vor allem durch Veränderung der Intensität des Erregerlichtes und durch Veränderung der Sensibilität des Photomultipliers. Die Veränderung des Brechungsindex und der Molekülumgebung können durch genügende Verdünnung der Lösungen und konstanten Inertsalzgehalt vernachlässigbar klein gemacht werden. Die Benutzung einer Ramanbande des Lösungsmittels als inneren Standard bei allen Messungen, wobei das Lösungsmittel auch eine Mischung geeigneter Stoffe gleichbleibender Konzentration sein kann, eliminiert den Einfluß der Schwankungen sowohl der Meßbedingungen als auch der Veränderungen der Lösungseigenschaften. Man muß aber bedenken, daß die Meßbedingungen auch kurzzeitig während der Aufnahme eines Spektrums schwanken können. Diese Fehlermöglichkeit kann nur durch mehrmalige Wiederholung der Messungen ausgeschaltet werden.

In dieser Arbeit sollten die Veränderungen der Ramanspektren von Molybdatlösungen in Abhängigkeit von den sich bei sukzessivem Ansäuern ausbildenden Gleichgewichten untersucht werden. Die Ramanspektren der Molybdatspezies in Lösungen entstehen hauptsächlich durch Schwingungen der Mo-O- bzw. Mo=O-Bindungen, wobei sich während der Schwingung die Polarisierbarkeit des Moleküls verändern muß. Die Zuordnung der Schwingungen ist mit Ausnahme der tetraedrischen MoO_4^{2-}-Ionen und den hochsymmetrischen $Mo_6O_{19}^{2-}$- bzw. $W_6O_{19}^{2-}$-Ionen[32] bei den kom-

plizierter gebauten Polymolybdatkomplexen (noch) nicht möglich. Im Ramanspektrum des Heptamolybdations $Mo_7O_{24}^{6-}$ müßten z.B. 3N - 6 = 87 (N = Anzahl der Atome im Molekül) Schwingungen zugeordnet werden. Allgemein kann man aber sagen, daß im Bereich um 3oo cm^{-1} Mo=O-Deformationsschwingungen, im Bereich um 6oo cm^{-1} Mo-O-Valenzschwingungen und im Bereich um 9oo cm^{-1} Mo=O-Valenzschwingungen vorherrschen[32]. Einflüsse von Rotation und Elektronenanregung der Moleküle spielen bei Molybdatlösungen im Meßbereich 1oo cm^{-1} bis 1ooo cm^{-1} eine untergeordnete Rolle. Bei steigendem Ansäuerungsgrad (Gesamtkonzentration an Molybdat und Inertsalzkonzentration werden konstant gehalten) verändert sich die Zusammensetzung der Lösungen. Neue Polymolybdatspezies werden repräsentativ für die sich ausbildenden Gleichgewichte, die Konzentrationen anderer Spezies in den Gleichgewichten werden für den Ramaneffekt unmessbar klein. Bei (spektroskopisch) einheitlich ablaufenden Reaktionen können sich die Spektren aller Lösungen in einem oder mehreren isosbestischen Punkten schneiden. Bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{is}$ liegt ein isosbestischer Punkt vor, wenn sich die Intensität $I_{\tilde{\nu}_{is}}$ mit Veränderung des Ansäuerungsgrades P nicht ändert:

$$\Delta I_{\tilde{\nu}_{is}}(P) = I_{\tilde{\nu}_{is}}(P_2) - I_{\tilde{\nu}_{is}}(P_1) = 0$$

Ein Reaktionsablauf kann auf verschiedene Art einheitlich erscheinen. Für zeitabhängige Reaktionen wurden

die verschiedenen Möglichkeiten von MAUSER[33] diskutiert. Für Gleichgewichtsreaktionen sind ebenfalls verschiedene Möglichkeiten denkbar. Der einfachste Fall ist gegeben, wenn sich z.B. ein Stoff A beim Ansäuern mit H^+ in B umwandelt und sich folgendes Gleichgewicht ausbildet:

$$H^+ + A \rightleftharpoons B$$

Aber auch ein komplizierteres Gleichgewichtsschema, wie z.B.:

läßt das Auftreten von isosbestischen Punkten zu. Dies erfordert, daß das Konzentrationsverhältnis B:C konstant ist. Das ist dann der Fall, wenn die Ausdrücke für die Massenwirkungskonstante identisch sind und sich nur im Zahlenwert für B und C unterscheiden[34]. Es zeigt sich also, daß das Auftreten von isosbestischen Punkten nur begrenzte Informationen über den einheitlichen Ablauf einer Reaktion geben kann. Isosbestische Punkte können sich auch in relativ kleinen Ansäuerungsbereichen ausbilden, so daß sie bei der sukzessiven Ansäuerung praktisch übersprungen werden. Um trotzdem umfassendere Informationen über den Reaktionsverlauf zu erhalten, bietet sich die Auswertung der Spektren durch Intensitätsdifferenzendiagramme an[34]. In Analogie zum Beerschen Gesetz:

$$E_{\tilde{\nu}} = d \cdot \varepsilon_{\tilde{\nu}} \cdot c$$

$E\tilde{\nu}$ = Extinktion bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$

d = Schichtdicke

$\varepsilon\tilde{\nu}$ = Extinktionskoeffizient bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$

kann man die Gleichung (5) wie folgt formulieren:

$$I\tilde{\nu} = K \cdot \iota\tilde{\nu} \cdot c \quad ;$$

$$\iota\tilde{\nu} = \frac{(\nu_o - \nu)^4}{\nu(1 - \exp(-h\nu/kT))} \cdot (45\bar{\alpha}'^2 + 7\gamma'^2)$$

("Intensitätskoeffizient")

Die vom Ansäuerungsgrad P abhängigen Intensitätsänderungen der Ramanspektren können dann als

$$\Delta I\tilde{\nu}_1(P) = K \cdot \sum_i \iota_{i,\tilde{\nu}_1} \cdot \Delta c_i(P)$$

(Δc_i = Änderungen der Gleichgewichtskonzentrationen der Spezies) beschrieben werden. Es gilt ferner für eine zweite Wellenzahl

$$\Delta I\tilde{\nu}_2(P) = K \cdot \sum_i \iota_{i,\tilde{\nu}_2} \cdot \Delta c_i(P)$$

($\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2$ sind verschiedene Wellenzahlen, für die die Intensitäten betrachtet werden). Trägt man $\Delta I_{\tilde{\nu}_1}(P)$ in einem Koordinatensystem gegen $\Delta I_{\tilde{\nu}_2}(P)$ auf, so erhält man für den Fall, daß eine einheitliche Reaktion stattfindet, in Analogie zu einer Auftragung von $\Delta E_{\lambda_1}(t)$ gegen $\Delta E_{\lambda_2}(t)$, in einem Extinktionsdifferenzendiagramm[33)35)] eine Gerade. Durch Variation von $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ kann sichergestellt werden, daß nicht zufällig alle $\Delta I\tilde{\nu}$-Werte nur an Banden der gleichen Spezies gemessen werden, was

automatisch einen einheitlichen Reaktionsverlauf simulieren würde. Laufen mehrere Reaktionen nebeneinander ab, so erhält man im Intensitätsdifferenzendiagramm Kurven. Je nach dem Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten ist es möglich, eine oder mehrere Phasen der Reaktion, in der eine linear unabhängige Teilreaktion vorherrscht, zu erkennen[34]. Treten Geradenstücke auf, die durch genügend viele Meßpunkte definiert sind, so lassen sich z.B. lineare Skalen der Z-Werte der Lösungen konstruieren, mit deren Hilfe derjenige Z-Wert durch Extrapolation ermittelt werden kann, bei dem eine Spezies ihr Bildungsmaximum erreicht[34]. Aus diesem Z-Wert lassen sich Rückschlüsse auf den Z^+-Wert der Spezies ziehen, denn bei nicht zu komplizierter Struktur eines Systems sind Z-Wert der Lösung und Z^+-Wert einer Spezies zahlenmäßig gleich[34].

Laufen nur zwei linear unabhängige Teilreaktionen ab, so gilt in Analogie zu [33] für zusammengehörige $\Delta I\tilde{\nu}(P)$-Werte, die bei drei Wellenzahlen gemessen wurden, die Beziehung:

$$\Delta I_{\tilde{\nu}_1}(P) = \alpha \cdot \Delta I_{\tilde{\nu}_2}(P) + \beta \cdot \Delta I_{\tilde{\nu}_3}(P)$$

(α und β sind bei festgelegten Wellenzahlen konstante Größen). Umgeformt ergibt sich:

$$\frac{\Delta I_{\tilde{\nu}_1}(P)}{\Delta I_{\tilde{\nu}_2}(P)} = \alpha + \beta \cdot \frac{\Delta I_{\tilde{\nu}_3}(P)}{\Delta I_{\tilde{\nu}_2}(P)}$$

Es muß sich also bei der Auftragung von $\Delta I\tilde{\nu}_1(P)/\Delta I\tilde{\nu}_2(P)$ gegen $\Delta I\tilde{\nu}_3(P)/\Delta I\tilde{\nu}_2(P)$ eine Gerade ergeben. Auf diese Art kann man, vorausgesetzt, die Meßgenauigkeit reicht aus, prüfen, ob an der Gesamtreaktion zwei oder mehr als zwei Teilreaktionen beteiligt sind.

2.2 Durchführung der Messungen

Geräte:

Zur Aufnahme der Ramanspektren stand ein Gerät der Firma CODERG, Typ PH1, und ein He-Ne-Laser (2oo mW, 6328 Å) der Firma O I P zur Verfügung. Die untere Grenze für Ramanspektren mit vernünftigem Verhältnis Rauschen zu Bandenhöhe war bei dieser Gerätekombination für angesäuerte Molybdatlösungen bei Gesamtkonzentrationen von etwa o,1 m an Molybdat erreicht.
Die zur Berechnung der Z-Werte der Lösungen notwendigen log c_{H^+}-Werte wurden mit dem Präzisionskompensator E 388 und einer Glaselektrode Typ UX der Firma Metrom bestimmt.

Reagentien:

Zur Herstellung der Lösungen standen folgende käufliche Substanzen (Merck, p.a.) zur Verfügung :
$Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$, $NaNO_3$, KCl, KNO_3, NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$.

Li_2MoO_4 und K_2MoO_4 konnte durch Umsetzung von MoO_3 mit

LiOH bzw. KOH in wässriger Lösung und anschließender Umkristallisation hergestellt werden. $LiNO_3$, durch Neutralisation von HNO_3 mit Li_2CO_3 hergestellt, wurde ebenfalls umkristallisiert. Als Lösungsmittel verwendete man immer bidestilliertes Wasser. Zum Ansäuern wurde Salzsäure (Titrisol, Merck) zu Stammlösungen der Konzentrationen 4m, 2m, 1m usw. verdünnt.

Die Löslichkeit der beim Ansäuern entstehenden Polymolybdatsalze hängt bei gleichen Anionen vom Kation ab und steigt in der Reihe NH_4^+, K^+, Na^+, Li^+. Mit Li_2MoO_4 ist die Herstellung von Lösungen möglich, die bis 2 molar an MoO_4^{2-}-Ionen sind und deren Ansäuerungsgrad von $Z = 0$ bis $Z > 2$ variiert werden kann, ohne daß es zu Ausfällungen kommt. Bei Na^+-haltigen Lösungen muß die Konzentration an MoO_4^{2-}-Ionen schon auf o,2 molar gesenkt werden, um die Ansäuerung über den gesamten Bereich bis $Z > 2$ durchzuführen. Bei K^+ und NH_4^+-haltigen Lösungen sind selbst bei Gesamtkonzentrationen von o,1 m an Molybdän nicht mehr Ansäuerungsgrade von $Z \approx 2$ ohne Ausfällung von Polymolybdatsalzen zu erreichen. Sehr hohe Inertsalzkonzentrationen begünstigen ebenfalls das Ausfallen von Polymolybdatsalzen. Obwohl die Qualität der Lösungsspektren (Verhältnis Rauschen zu Bandenhöhe, die Möglichkeit der Verwendung kleinerer Spaltbreiten, geringerer Verstärkungen und Dämpfungen) mit steigender MoO_4^{2-}-Konzentration besser wird, bringt die ramanspektroskopische Untersuchung von angesäuerten

Na_2MoO_4-Lösungen mit Gesamtkonzentrationen von o,1 m - o,2 m an Molybdän mehrere Vorteile:

a) Alle Reagentien zur Herstellung der Lösungen sind von hohem Reinheitsgrad käuflich.

b) Wie in 2.1 beschrieben, können nur bei verdünnten Lösungen Einflüsse, wie Brechungsindexänderungen und Änderungen der Molekülumgebung, die sich auf die Intensitätsmessungen auswirken, für die Versuchsreihen praktisch konstant gehalten werden.

c) Andere Untersuchungen (z.B. SASAKI's pH-Titrationen) sind an Na_2MoO_4-Lösungen mit vergleichbarer Molybdatkonzentration durchgeführt worden. Es besteht die Möglichkeit, die eigenen Ergebnisse direkt mit denen anderer Autoren zu vergleichen.

Der Einfluß der Kationen, der Inertsalzkonzentration und der Molybdatkonzentration auf die Ramanspektren wird an geeigneten Li_2MoO_4-, Na_2MoO_4- und $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$-Lösungen gesondert geprüft. Als Inertsalz, innerer Standard und Säure wurden nur Substanzen verwendet, die die Spektren der Molybdatspezies möglichst wenig beeinflussen, also entweder gar nicht ramanaktiv sind, wie Lösungen von NaCl und HCl, oder ihre stärkeren Banden in Bereichen haben, wo sie die Spektren der Molybdatlösun-

gen nicht mehr beeinflussen, wie Lösungen von $NaNO_3$. Perchlorsäure und Schwefelsäure bzw. ihre Salze sind als Säure, Inertsalz und Eichsubstanzen wegen ihrer starken Banden im Bereich 95o cm^{-1} ungeeignet.

Von den Lösungen einer Meßreihe wurden die Spektren meist nur im Bereich von 75o cm^{-1} bis 11oo cm^{-1} aufgenommen. In diesem Bereich haben zwischen 9oo cm^{-1} und 1ooo cm^{-1} die verschiedenen Polymolybdatspezies ihre markantesten Banden, und in unmittelbarer Nähe wird bei 1o5o cm^{-1} die starke Bande des Nitrations als Standard gemessen. Die Aufnahme dieser "Kurzspektren" erfordert einen Zeitaufwand von etwa 2o Minuten, während die Registrierung eines Spektrums mit allen Ramanbanden der angesäuerten Molybdatlösungen unter vernünftigen Bedingungen über eine Stunde dauert. Neben dem erheblichen Zeitgewinn bei langen Meßreihen liegt der Vorteil der Aufnahme der "Kurzspektren" in einer größeren Konstanz der Meßbedingungen.
Für die beschriebene Auswertungsmethode über Intensitätsdifferenzendiagramme und isosbestische Punkte sind Lösungsspektren mit abgerundeten, breiten Banden besser geeignet als solche mit schmalen, scharfen Banden. Bei sonst üblichen Bedingungen (Spaltbreite, Verstärkung, Dämpfung) wird deshalb der Papiervorschub so eingestellt (6oo cm/h), daß auch die intensivsten und markantesten Banden der Mo=O-Valenzschwingungen der

Molybdatspezies im Bereich um 900 cm^{-1} in breiter, abgerundeter Form aufgezeichnet wurden.

2.3 Auswertung der Messungen

Zunächst wurde untersucht, ob zeitliche Veränderungen an angesäuerten Molybdatlösungen stattfinden. Die schnellstmögliche Messung der Ramanspektren nach dem Ansäuern der Lösungen konnte nach etwa 5 Minuten vorgenommen werden. Danach wurden Lösungen mit Ansäuerungsgraden von P = 0 bis P = 16 während eines Beobachtungszeitraumes von mehreren Monaten in zunächst stündlichen und später wöchentlichen Abständen mehrmals auf die Veränderungen ihrer Ramanspektren hin untersucht. Die Lösungen mit Molybdatkonzentrationen von C_{Mo} = 0,2 m und den Ansäuerungsgraden von P = 0 bis P ≈ 1,2 zeigten unabhängig von der Art der anwesenden Kationen überhaupt keine Veränderungen. Ab P ≈ 1,3 fallen nach etwa einem Monat aus Na_2MoO_4-Lösungen zunächst weiße, später ab P ≈ 1,6 gelbliche Niederschläge aus. Li_2MoO_4-Lösungen dieser Ansäuerungsgrade und Konzentrationen bleiben auch nach Monaten unverändert. Ab P≈2 bis P≈5 tritt bei Zimmertemperatur um 20° C schon nach einigen Tagen eine merkliche Trübung auf und es fällt im Laufe von einigen Wochen praktisch quantitativ weißes $MoO_3 \cdot H_2O$ aus. Die Ausfällung dieses Produktes wird durch die Anwesenheit verschiedener Kationen ebensowenig beeinflußt,

wie diejenige von gelben $MoO_3 \cdot 2\,H_2O$, das sich allerdings viel langsamer als $MoO_3 \cdot H_2O$ aus noch stärker angesäuerten Lösungen mit $P \approx 5$ bis $P \approx 1o$ bildet. Der Vergleich von Ramanspektren, die kurz nach dem Ansäuern der Lösungen aufgenommen wurden, mit Spektren von Lösungen, die Monate gestanden hatten, zeigte keinen qualitativen Unterschied. Bei Ausfällungen wird natürlich die Intensität der Banden der Spektren durch die Verminderung der Gesamtkonzentration an Molybdän in den Lösungen verkleinert. Die Ramanspektren für die quantitative Auswertung über Intensitätsdifferenzendiagramme wurden innerhalb einer Zeitspanne von 5 min bis maximal 1 h nach dem Ansäuern aufgenommen, so daß bei ihnen noch keine Konzentrationsveränderungen durch Ausfällungen in Erscheinung traten.

Der Einfluß der Kationen Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+ wurde an Lösungen mit gleicher Molybdatkonzentration und gleichem Ansäuerungsgrad geprüft. Die verschiedenen Kationen üben keinen beobachtbaren Einfluß auf die Ramanspektren gelöster Molybdatspezies aus. Um den Einfluß der Molybdatkonzentration (Bereich $C_{Mo} = o,1$ bis $C_{Mo} = 2,o$) auf die Lösungsspektren zu prüfen, müssen Lösungen gleichen Z-Wertes verglichen werden. Es zeigt sich dann, daß die Molybdatkonzentrationen keine meßbare qualitative Veränderung der Lösungszusammensetzung im oben genannten Bereich bedingen. Desgleichen bewirkt die Veränderung

der Inertsalzkonzentration einer angesäuerten Molybdatlösung von z.B. 1 m an LiCl auf 3 m an LiCl keine meßbare Veränderung der Ramanspektren.

Zur Darstellung der Ramanspektren sukzessiv angesäuerter Lösungen wurden Lösungen folgender Zusammensetzung gemessen: C_{Mo} = o,2 m, C_{NaCl} = 1 m, $C_{NO_3^-}$ = o,2 m. Es erschien zur Übersichtlichkeit zweckmäßig, die Spektren mehrerer Abschnitte des Ansäuerungsbereichs P = O bis P = 16 zusammenzufassen und die Bandenhöhe der Ansäuerungsbereiche P = 1,1 bis P = 1,6 und P = 1,5 bis P = 2,o (Abb. 13 und Abb. 14) gegenüber Abb. 12 und Abb. 15 um den Faktor 1,5 zu vergrößern. Der erste Abschnitt umfaßt den Ansäuerungsbereich von P = O bis P = 1,2 (Abb. 12). Man erkennt sehr schön, wie die MoO_4^{2-}-Bande bei 898 cm^{-1} im Laufe der Ansäuerung immer schwächer und die $Mo_7O_{24}^{6-}$-Bande bei 941 cm^{-1} immer stärker wird. Bei 91o cm^{-1} und 875 cm^{-1} treten isosbestische Punkte auf. Man kann also die ablaufende Reaktion als einheitlich betrachten und die sich ausbildenden Gleichgewichte mit

$$H^+ + A \rightleftarrows B$$

beschreiben, wobei später mit der "fingerprint-Methode" geprüft werden soll, ob A und B tatsächlich als Monomolybdat bzw Heptamolybdat angesehen werden müssen. Produkt B hat in der Lösung mit P = 1,1 seine größte Bandenhöhe, also auch seine Maximalkonzentration. Im

Spektrum der Lösung mit P = 1,2 fällt die Intensität der $Mo_7O_{24}^{6-}$-Bande ab. Gleichzeitig verbreitert sich diese Bande und das Spektrum der Lösung geht nicht mehr exakt durch die isosbestischen Punkte. Es muß bei diesem Ansäuerungsgrad also schon eine Folgereaktion $B \rightarrow B_1$ stattfinden.

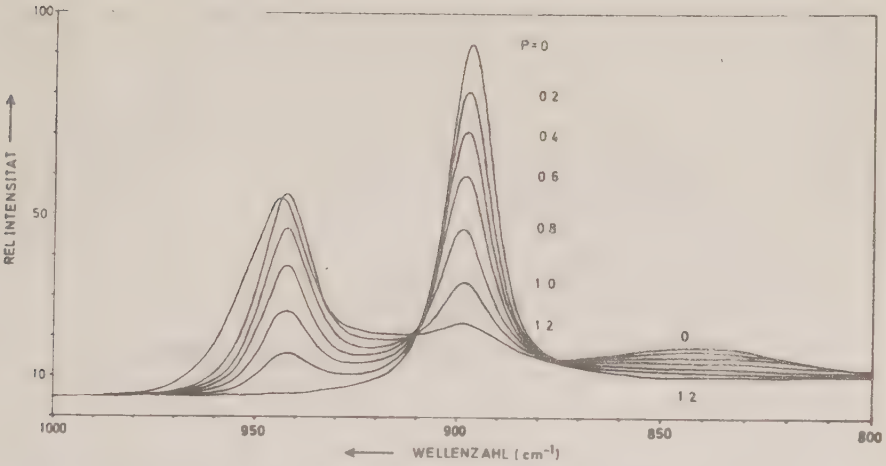

Abb. 12: Ramanspektren des Ansäuerungsbereiches P = 0 bis P = 1,2

Die Spektren des zweiten Ansäuerungsbereichs von P = 1,1 bis P = 1,6 sind in Abb. 13 dargestellt. Isosbestische Punkte treten auch durch die Spektren kleinerer Schritte in P beim sukzessiven Ansäuern, die hier der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet sind, nicht auf. Wenn die schon für Lösungen mit P = 1,2 betrachtete Folgereaktion $B \rightarrow B_1$ für diesen Ansäuerungsbereich repräsentativ werden würde, das heißt, daß sich dann nur das

Gleichgewicht

$$B + H^+ \rightleftharpoons B_1$$

ausbilden würden, müßte wiederum ein (oder mehrere) isosbestischer Punkt auftreten. Da dies nicht der Fall ist, muß man annehmen, daß weitere Folgereaktionen $B \rightarrow B_1 \rightarrow B_2$ ••• stattfinden.

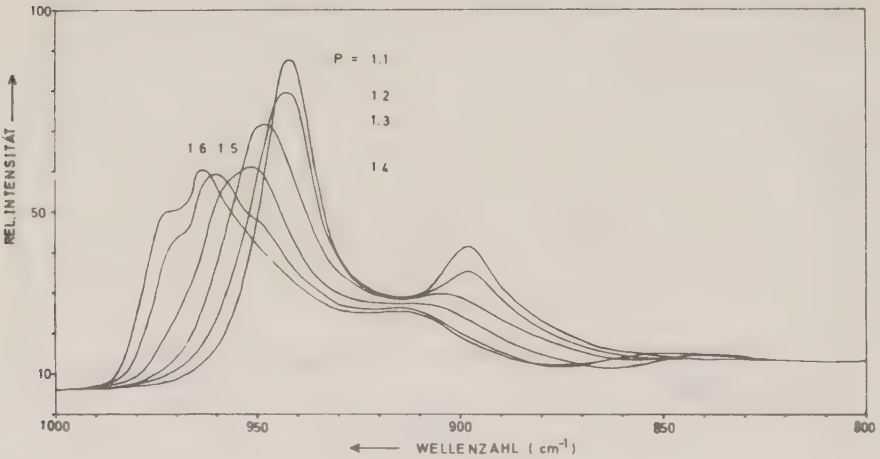

Abb.13: Ramanspektren des Ansäuerungsbereichs P = 1,1 bis P = 1,6

Über die Zahl der sich, abhängig vom P-Wert der Lösungen, ausbildenden Gleichgewichte sollen die Intensitätsdifferenzendiagramme (Abb. 17, 18, 19) Auskunft geben, die anschließend diskutiert werden. Mit der "fingerprint-Methode" soll später der Versuch unternommen werden, zu klären, ob es sich bei den Komponenten B_1, B_2 ••• um protonierte Heptamolybdationen oder evtl. Oktamolybdationen, $Mo_8O_{26}^{4-}$, handelt.

Die Ramanspektren der Ansäuerungsabschnitte P = 1,5 bis P = 2 und P = 2 bis P = 5 sind in Abb. 14 und Abb. 15 zusammengefaßt.

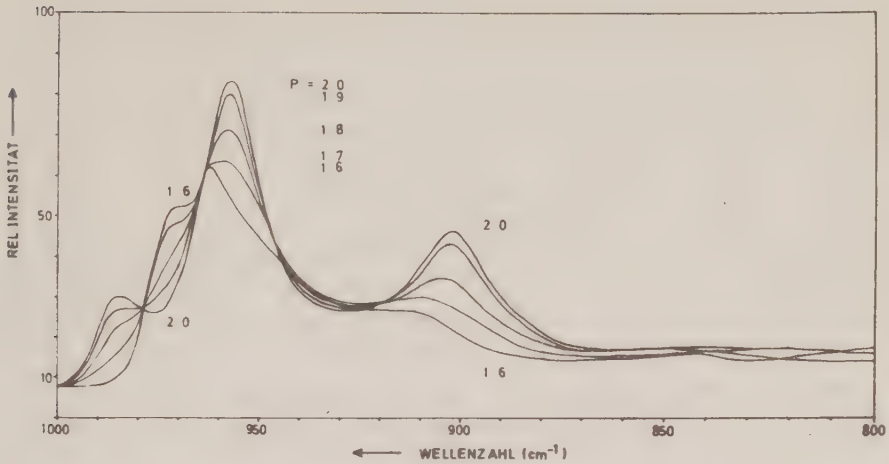

Abb.14: Ramanspektren des Ansäuerungsbereichs P = 1,6 bis P = 2,o

Abb. 14 zeigt, daß sich beim weiteren Ansäuern wieder isosbestische Punkte bei 963 cm^{-1} und 978 cm^{-1} ausbilden, was darauf hinweist, daß wieder eine einheitliche Reaktion stattfindet. Das sich bildende Produkt wird als Spezies X bezeichnet. Bei noch höheren Ansäuerungsgraden ist die einheitliche Reaktion von Spezies X zu einer weiteren Spezies Y zu beobachten (Abb. 15). Das Gleichgewichtsschema für angesäuerte Molybdatlösungen ist also folgendermaßen zu erweitern:

$$A \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} B \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} B_1 , B_2 \cdots \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} X \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} Y$$

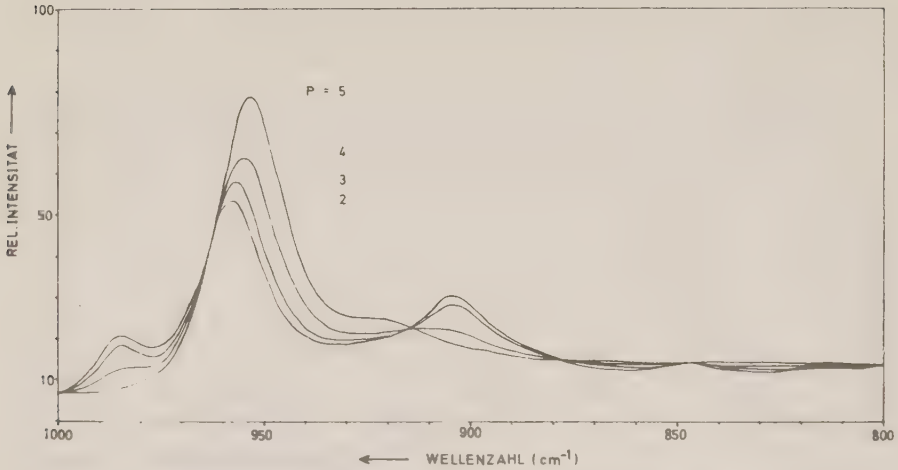

Abb.15: Ramanspektren des Ansäuerungsbereichs P = 2,o bis P = 5,o

Die Ramanspektren für Lösungen mit P = 5 bis P = 16 zeigen keinen Unterschied.

Die Aufnahme genau vergleichbarer Spektren wird ab P ≈ 1o aus zwei Gründen erschwert. Zunächst wird die Färbung der Lösungen immer intensiver gelblich-grün. Außerdem beginnen ab P ≈ 2o $NaNO_3$ und NaCl anzufallen. Die Eichung der Messungen durch den inneren Standard kann also nicht mehr durchgeführt werden, und die Lösungszusammensetzungen können auf keinen Fall mehr als konstant angesehen werden. Wie in 2.1 ausgeführt, können deshalb auch die Lösungsspektren nicht mehr exakt verglichen werden. In Abb. 16 sind die Spektren von Lösungen mit P = 5 und P = 5o dargestellt. Ob die Unterschiede wie z.B. die

Verschiebung der Bande von 95o cm^{-1} nach 955 cm^{-1} der Bildung einer neuen Spezies Y_1, die der Spezies Y sehr ähnlich sein muß, zuzuschreiben ist, oder durch die oben genannten Effekte bedingt wird, kann wohl auf diesem Wege nicht eindeutig geklärt werden.

Abb.16: Ramanspektren des Ansäuerungsgrades P = 5 und P = 5o

Die Auswertung über die Intensitätsdifferenzendiagramme geschieht nach der in 2.1 beschriebenen Methode. Die Intensitäten der Ramanspektren werden bei mehreren Wellenzahlen ausgemessen. Die für die Auswertung benutzten Intensitätsdifferenzenwerte $\Delta I_{\tilde{\nu}}$ ($\tilde{\nu}$ = 9o1 cm^{-1}, 941 cm^{-1}, 955 cm^{-1}, 971 cm^{-1}) sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zur Berechnung der Z-Werte der Lösungen werden die log c_{H^+}-Werte der Lösungen benötigt. In 1 molaren NaCl-Lösungen mit H^+-Konzentrationen von o,1, o,o1,

o,oo1 und o,ooo1 mol/l (o,1, o,o1, o,oo1 und o,ooo1 m HCl) wurden pH-Werte von o,72o, 1,73o, 2,745 und 3,765 gemessen. Die -log c_{H^+}-Werte liegen also im Mittel um o,26o höher als die pH-Werte. Die Z-Werte wurden nach Gleichung (3) mit $K_W = 1{,}862 \cdot 1o^{-14}$ (1 m NaCl, 25° C) [59] berechnet. Die gemessenen -log c_{H^+}-Werte der Lösungen sind zusammen mit den daraus berechneten Z-Werten in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

P-Wert der Lösung	ΔI_{9o1}	ΔI_{941}	ΔI_{955}	ΔI_{971}	-log c_{H^+}	Z-Wert der Lösung
o,o	o,o	o,o	o,o	o,o	6,985	o,o
o,2	- 3,7	3,4	o,6	o,1	6,345	o,2
o,4	- 6,2	6,6	1,3	o,2	6,215	o,4
o,6	- 9,2	9,9	2,o	o,2	6,o78	o,6
o,8	-12,6	13,2	2,8	o,3	5,912	o,8
1,o	-15,4	15,9	3,5	o,3	5,63o	1,o
1,1	-17,o	16,8	4,8	o,4	5,385	1,1
1,2	-18,2	15,3	7,1	o,9	4,96o	1,2
1,3	-19,2	1o,3	1o,o	1,4	4,3o8	1,3
1,4	-19,8	7,o	1o,9	3,6	3,66o	1,4
1,5	-21,o	6,2	9,o	7,8	3,o5o	1,5
1,6	-2o,5	5,9	9,o	8,7	2,265	1,57
1,7	-2o,2	6,2	1o,8	6,9	2,oo6	1,66
1,8	-18,8	5,6	12,5	5,9	1,86o	1,72
1,9	-17,1	5,1	14,1	4,8	1,66o	1,78
2,o	-16,3	5,1	14,9	4,o	1,452	1,81
3,o	-17,3	5,2	16,7	3,6	o,64	1,85
4,o	-19,3	6,7	19,9	2,9	o,38	1,92
5,o	-2o,3	1o,o	24,4	2,4	-	-

In Abb. 17 ist der Kurvenverlauf der Intensitätsdifferenzendiagramme für den gesamten untersuchten Ansäuerungsbereich, und in Abb. 18 und Abb. 19 nochmals für die Teilbereiche P = 0 bis P = 1,6 und P = 1,5 bis P = 5 dargestellt. Es zeigen sich deutlich insgesamt sieben Richtungen. Das Gleichgewichtsschema muß also

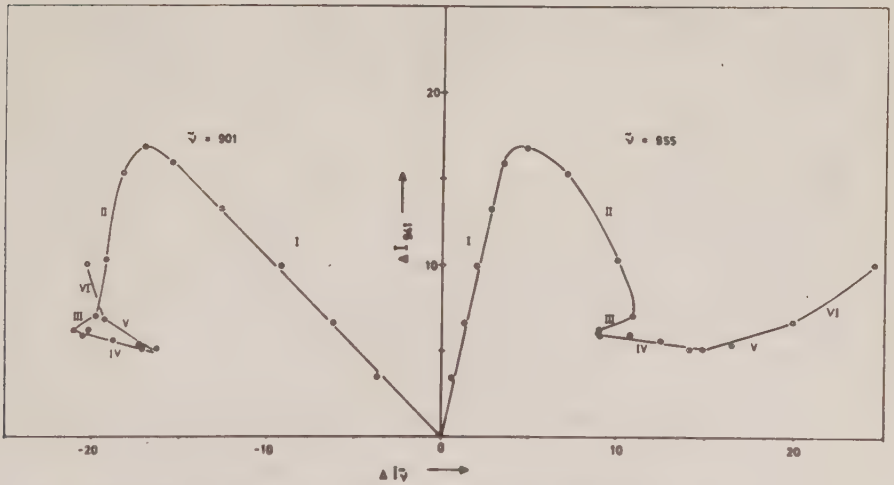

Abb.17: Intensitätsdifferenzendiagramm für den Ansäuerungsbereich P = 0 bis P = 5

I = A/B III = B_2/B_3 V = X/Y

II = $B/B_1/B_2$ IV = B_3/X VI = Y/Y_1

nach diesem Befund im Zusammenhang mit den vorherigen Betrachtungen folgendermaßen formuliert werden:

$$A \underset{}{\overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons}} B \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} B_1 \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} B_2 \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} B_3 \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} X \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} Y \; (\overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} Y_1)$$

Die Anzahl der auf diese Art gefundenen Gleichgewichte muß als Mindestzahl betrachtet werden.

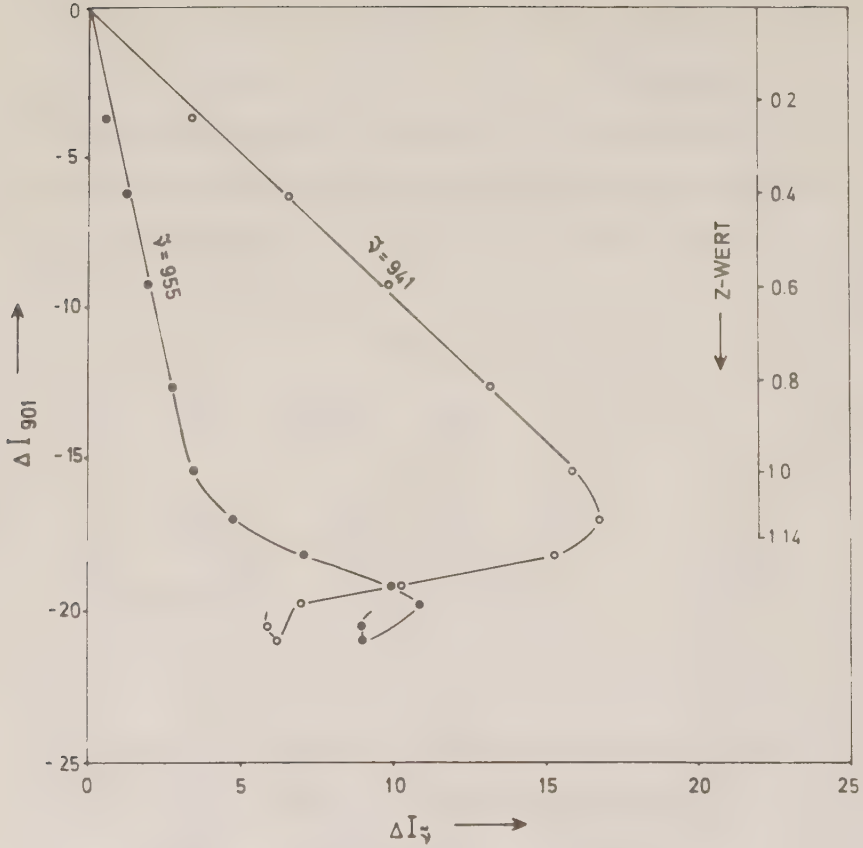

Abb.18: Intensitätsdifferenzendiagramm für den Ansäuerungsbereich P = 0 bis P = 1,6

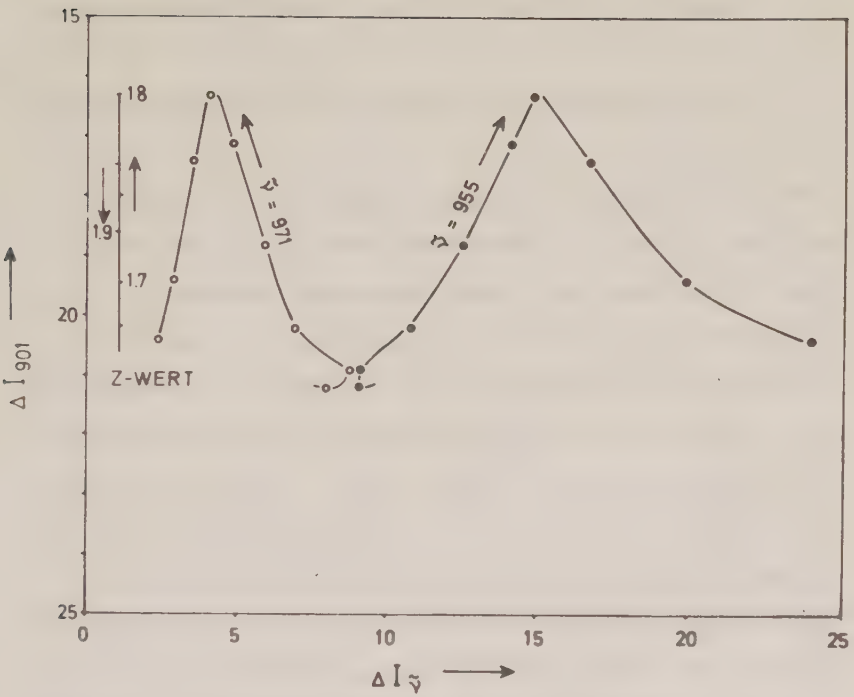

Abb.19: Intensitätsdifferenzendiagramm für den Ansäuerungsbereich P = 1,5 bis P = 5

Die Geradenstücke der Intensitätsdifferenzendiagramme in Abb. 18, die die einheitliche Bildung des Produktes B (Heptamolybdat) und in Abb. 19, die die Bildung der Spezies X und ihre Umwandlung in Spezies Y darstellen, erlauben die Konstruktion von linearen Z-Wert-Skalen, mit deren Hilfe die Z^+-Werte der auftretenden Spezies durch Extrapolation erhalten werden können. Der auf diese Art bestimmte Z^+-Wert für B und X beträgt 1,14 bzw. 1,8.

3. Raman- und IR-Spektren von festen Polymolybdaten

3.1 Besonderheiten der Ramanspektren von Festkörpern[36)37)]

Während Moleküle in Lösungen ähnlich wie Moleküle im Gaszustand als frei beweglich angesehen werden müssen und deshalb in allen möglichen Orientierungen zum Erregerlicht liegen können, haben Moleküle in Einkristallen eine feste Orientierung. Daraus folgt, daß das beobachtete Ramanspektrum von der Lage des Einkristalls zur Bestrahlungsrichtung abhängt, und es wird dadurch möglich, Informationen über die Anordnung der Moleküle im Kristallverband zu erhalten. Meist muß man sich jedoch auf die Registrierung der Ramanspektren von Kristallpulvern beschränken, da oft keine geeigneten Einkristalle zu erhalten sind. Hinsichtlich eines Vergleichs von Spektren eines Moleküls im Festkörper und in Lösung ist die Verwendung von Kristallpulvern, in denen alle Partikel zufällig orientiert sind, zu Ramanaufnahmen sogar vorteilhaft. Zwei Einflüsse, die sich auf Moleküle im Kristall auswirken, sind jedoch zu berücksichtigen. Neue Banden können durch Kopplung auftreten, wenn die Elementarzelle des kristallinen Festkörpers mehr als ein Molekül enthält. Außerdem wird die Symmetrie eines einzelnen Moleküls durch seine Umgebung meist erniedrigt. Dadurch kann z.B. die Entartung einer Schwingung aufgehoben werden und sich ebenfalls das Ramanspektrum eines Moleküls

im Kristall gegenüber dem frei beweglichen Molekül verändern. Desweiteren komplizieren Gitterschwingungen die Festkörperspektren. Dieser Effekt läßt sich dadurch erklären, daß man alle Moleküle der Elementarzelle als ein Riesenmolekül ansieht. Jetzt können sich Gitterschwingungen auch im Bereich 1ooo cm^{-1} bis 3oo cm^{-1} im Ramanspektrum bemerkbar machen. Zum Teil können sie auch bei höheren Frequenzen als Kombinationsbanden mit den "inneren" Schwingungen der Moleküle auftreten und dadurch die Spektren beeinflussen.

Aus mehreren Untersuchungen hat sich gezeigt, daß Salze, die z.B. das gleiche Anion, aber verschiedene Kationen enthalten und in gleichen Kristallstrukturen auskristallisieren, sehr ähnliche Ramanspektren besitzen. Im allgemeinen werden die Banden zu höheren Frequenzen verschoben, wenn der Kationenradius kleiner oder die Ladung größer wird. Die Spektren von Salzhydraten nähern sich denjenigen von Lösungen des Salzes.

3.2 Darstellung und Identifizierung der Polymolybdatfestkörper aus angesäuerten Molybdatlösungen

Zur Anwendung der "fingerprint-Methode" auf die Ramanspektren von angesäuerten Molybdatlösungen und Polymolybdatfestkörpern ist es wünschenswert, möglichst umfassendes Vergleichsmaterial zur Verfügung zu haben. Durch systematische Variation der Molybdat- oder Inertsalzkonzentration der Lösungen, stufenweises Ansäuern, Erhitzen und monatelanges Stehenlassen wurde versucht, alle darstellbaren festen Produkte der Systeme Na_2O-MoO_3-H_2O, $(NH_4)_2O$-MoO_3-H_2O und K_2O-MoO_3-H_2O möglichst rein darzustellen. Auch die Salze der Heteropolymolybdate, deren Strukturen bekannt sind, wurden hergestellt. Es wurde vermutet, daß vielleicht, ähnlich wie im Falle des $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$- (Metawolframat-) und des $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$-Ions, auf spektroskopischen Wege enge strukturelle Verwandschaften auch zwischen Isopolymolybdationen und Heteropolymolybdationen erkannt werden könnten.

Eine umfassende Beschreibung der darstellbaren Produkte befindet sich z.B. in GMELINs Handbuch. Da aber noch vor einigen Jahrzehnten oft nur unzureichende Identifizierungsmöglichkeiten zur Verfügung standen, sind oft gleiche Produkte verschieden beschrieben und als neue Verbindungen angesehen worden. Bei dieser Untersuchung konnte an Hand der Ramanspektren, die systematisch von

jeder Fällung aufgenommen wurden, schnell entschieden werden, ob ein einheitliches Produkt vorlag. Erst dann wurde durch weitere Untersuchungen, wie Analysen, IR-Spektren, Pulveraufnahmen nach DEBYE-SCHERRER und Thermodiagrammen, versucht, die erhaltenen Polymolybdatprodukte zu identifizieren und mit denen der Literatur zu vergleichen.

Für die Analysen wurde Molybdän stets mit Oxinat gefällt und zur Auswaage gebracht. Natrium und Kalium wurden entweder als Na_2SO_4 bzw. K_2SO_4 oder mit dem Atomabsorptionsspektrometer 3o3 der Firma Perkin-Elmer bestimmt. H_2O wurde aus dem Glühverlust der Substanzen berechnet. Bei Ammoniumsalzen ergab sich der H_2O-Gehalt als Differenz des Gesamtglühverlustes und des Anteils, der als "$(NH_4)_2O$" (2 NH_3 + H_2O) verglüht wurde. Ammoniak wurde nach Kjeldahl bestimmt.

Die dargestellten Verbindungen sind nach dem P-Wert der angesäuerten Lösungen, aus denen sie ausfallen, in folgende Gruppen eingeteilt:

a) P = 0 bis P ≈ 1,o

b) P ≈ 1,o bis P ≈ 1,6

c) P ≈ 1,6 bis P = 2

d) P > 2

Die Heteropolymolybdate werden unter e) gesondert betrachtet.

a) Produkte aus Molybdatlösungen mit P = O bis P ≈ 1,o

Die Monomolybdatsalze $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ und K_2MoO_4 (ohne H_2O) sind durch Reaktion von NaOH oder KOH mit MoO_3 in wässriger Lösung leicht herzustellen bzw. käuflich zu erwerben. $(NH_4)_2MoO_4$ kann als unbeständige Verbindung aus ammoniakalischer Heptamolybdatlösung mit Aceton ausgefällt werden[57]. Es verwittert aber leicht

Abb.2o: Ramanspektren der Monomolybdatsalze

wieder zu Heptamolybdat. Abb. 2o zeigt die Ramanspektren dieser drei Monomolybdatsalze. Zum Vergleich mit den Lösungsspektren wird das Ramanspektrum von $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ herangezogen, da Salze mit Kristallwasser größere Ähnlichkeiten mit den Lösungen besitzen als unhydratisierte Salze.

Ammoniumheptamolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ ist käuflich (Merck, p.a.) und auch leicht durch Auflösen von MoO_3 in überschüssigen Ammoniak mit anschließender langsamer Eindunstung herzustellen. $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ fällt aus konzentrierten K_2MoO_4-Lösungen (C_{Mo} = 1 m) beim Ansäuern auf P ≈ 1,o in gut ausgebildeten Kristallen aus. Der Ansäuerungsgrad von P ≈ 1,o darf nicht überschritten werden, weil sich dann schon große Mengen schwerlösliches, flauschiges "Kaliumtrimolybdat" bilden. Aus konzentrierten Na_2MoO_4-Lösungen (C_{Mo} = 1 - 2 m) können beim Ansäuern auf P ≈ 1,o zwei Produkte in Form gut ausgebildeter Kristalle erhalten werden. Produkt I kristallisiert innerhalb von einigen Stunden nach den Ansäuern aus. Die Analyse ergibt folgende Werte:

$Na_2O : MoO_3 : H_2O = 1 : 2{,}31 : 7{,}8o \quad (Z^+ = 1{,}135)$

Produkt II kristallisiert nach etwa einer Woche durch langsames Eindunsten der Lösung bei Zimmertemperatur aus. Analyse:

$Na_2O : MoO_3 : H_2O = 1 : 2{,}35 : 4{,}64 \quad (Z^+ = 1{,}15o)$

Wenn man annimmt, daß beide Salze "Natriumheptamolybdate" (Z^+ = 1,143) darstellen, die sich nur im Kristallwassergehalt unterscheiden, so ergeben sich die Formeln:

Produkt I : "$Na_6Mo_7O_{24} \cdot 23\ H_2O$"

Produkt II ; "$Na_6Mo_7O_{24} \cdot 14\ H_2O$"

Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von BYÉ[38], der Natriumheptamolybdate $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 22\ H_2O$ und $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 14\ H_2O$ beschreibt. SASAKI[9] erhielt bei seinen Versuchen nur $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 22\ H_2O$. In Abb. 21 sind die Ramanspektren von $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ und $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ und in Abb. 22 diejenigen von Produkt I und II verglichen. Abb. 23 zeigt IR-Spektren dieser vier Salze im Bereich 2oo bis 1ooo cm^{-1}, aufgenommen in Nujol-Suspension.

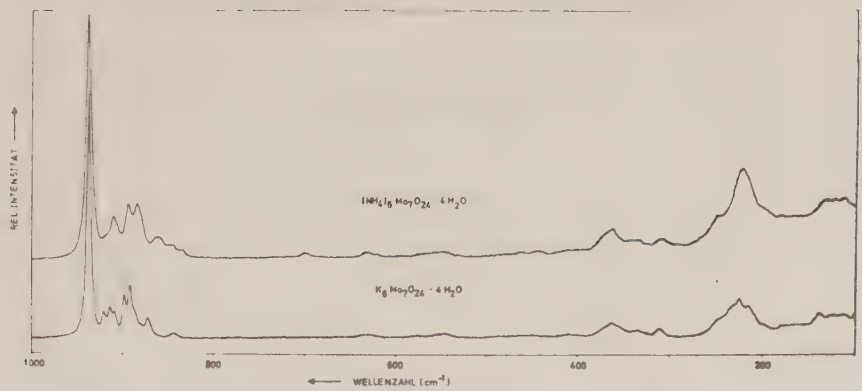

Abb.21: Ramanspektren von Ammonium- und Kaliumheptamolybdat

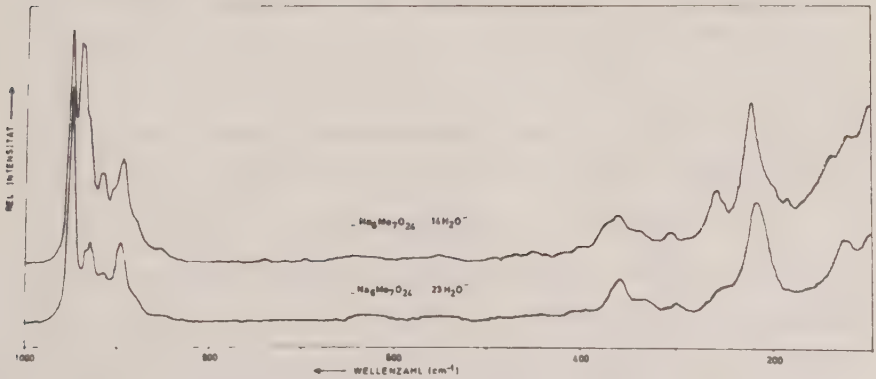

Abb.22: Ramanspektren der "Natriumheptamolybdate"

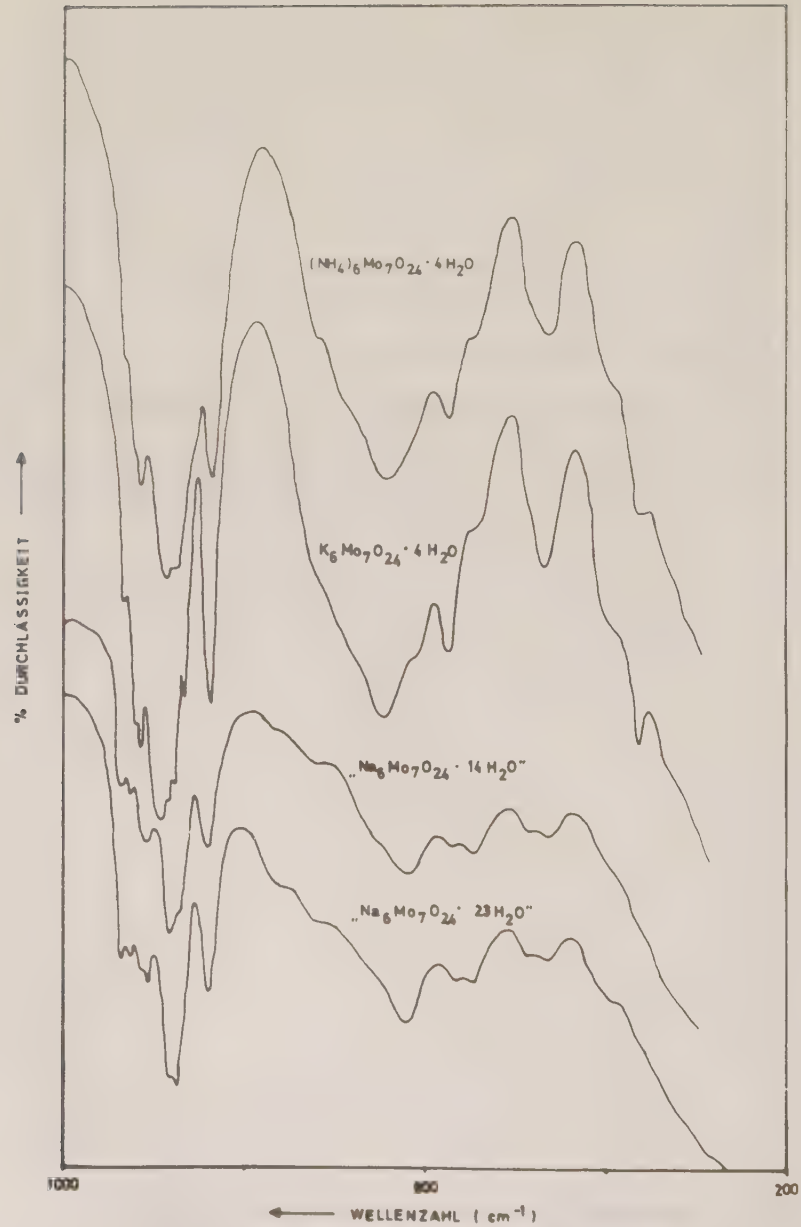

Abb.23: IR-Spektren von Ammonium- und Kaliumhepta-molybdat und der "Natriumheptamolybdate"

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung sowohl der Ramanspektren als auch der IR-Spektren im Falle von Ammoniumheptamolybdat und Kaliumheptamolybdat. Die Ramanspektren von Produkt I und II weisen bedeutende Unterschiede sowohl untereinander als auch gegenüber Ammonium- bzw. Kaliumheptamolybdat auf. Die IR-Spektren beider Produkte sind praktisch identisch, unterscheiden sich aber deutlich gegenüber den IR-Spektren von $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ und $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$.

Beim Stehen an der Luft bei Zimmertemperatur wandelt sich "$Na_6Mo_7O_{24} \cdot 23\ H_2O$" innerhalb einiger Tage unter Zerfall der Kristalle in "$Na_6Mo_7O_{24} \cdot 14\ H_2O$" um. Da zur Herstellung der IR-Spektren die Salze mit Nujol verrieben worden sind, besteht die Möglichkeit, daß sich dabei Produkt I zu Produkt II zersetzt hat und deshalb gleiche IR-Spektren erscheinen. Ein ähnliches Phänomen zeigt sich an den Pulveraufnahmen beider Produkte nach Debye-Scherrer, die ebenfalls untereinander identisch, jedoch deutlich unterschiedlich gegenüber Ammonium- bzw. Kaliumheptamolybdat sind (Abb. 45).
Es bedarf noch weiterer Untersuchungen um festzustellen, ob Produkt I und II in der Tat als Natriumheptamolybdatsalze mit verschiedenem Kristallwassergehalt anzusehen sind, die das strukturell gleiche $Mo_7O_{24}^{6-}$-Ion, das bei Röntgenstrukturanalysen am Ammonium- und Kaliumsalz nachgewiesen wurde, enthalten.

b) Produkte aus Molybdatlösungen mit P ≈ 1,o bis P ≈ 1,6

Auch aus verdünnten Lösungen (C_{Mo} ≈ o,1 m) bilden sich innerhalb einiger Tage die schwerlöslichen "Trimolybdate" des Natriums, Ammoniums und Kaliums. Der Ansäuerungsgrad kann in den Grenzen von P ≈ 1,o bis P ≈ 1,5 variiert werden, ohne daß sich das analytische Verhältnis MoO_3 : Me_2O (Me = einwertiges Kation) der ausgefällten Salze ändert:

$Na_2O : MoO_3 : H_2O = 1 : 2,98 : 3,95$ ($Z^+ = 1,33$)

$(NH_4)_2O : MoO_3 : H_2O = 1 : 3,o4 : 9,2$ ($Z^+ = 1,34$)

$K_2O : MoO_3 : H_2O = 1 : 3,o2 : 3,44$ ($Z^+ = 1,34$)

Da die "Trimolybdate" sehr voluminöse Niederschläge bilden, werden große Mengen Wasser im Niederschlag festgehalten und je nach Trocknungsgrad schwankende Anteile H_2O in den Analysen gefunden. Die Bezeichnung "Trimolybdate" hat sich im Laufe der Zeit für diese leicht darstellbaren Produkte mit einen analytischen Verhältnis $Me_2O : MoO_3 = 1 : 3$ ($Z^+ = 1,33$) eingebürgert. Man muß jedoch bedenken, daß hiermit keine Aussagen über den Aggregationsgrad wie bei den Bezeichnungen Heptamolybdat bzw. Oktamolybdat verbunden sind. Schlechtes Kristallisationsvermögen hat bisher auch strukturelle Untersuchungen unmöglich gemacht. Die Hypothese von LINDQVIST[18], daß "Trimolybdatsalze" Hepta- und Oktamolybdationen im Verhältnis 1:1 enthalten, und von SASAKI[9], der annimmt, daß es sich um Salze des 2-fach protonierten Heptamolyb-

dations, z.B. $Na_4H_2Mo_7O_{24} \cdot n\ H_2O$, handelt, haben noch keine experimentelle Bestätigung gefunden.

Die IR- und Ramanspektren des Natrium-, Ammonium- und Kalium"trimolybdats" sind in Abb. 24 und Abb. 25 verglichen. Sie zeigen untereinander große Ähnlichkeiten.

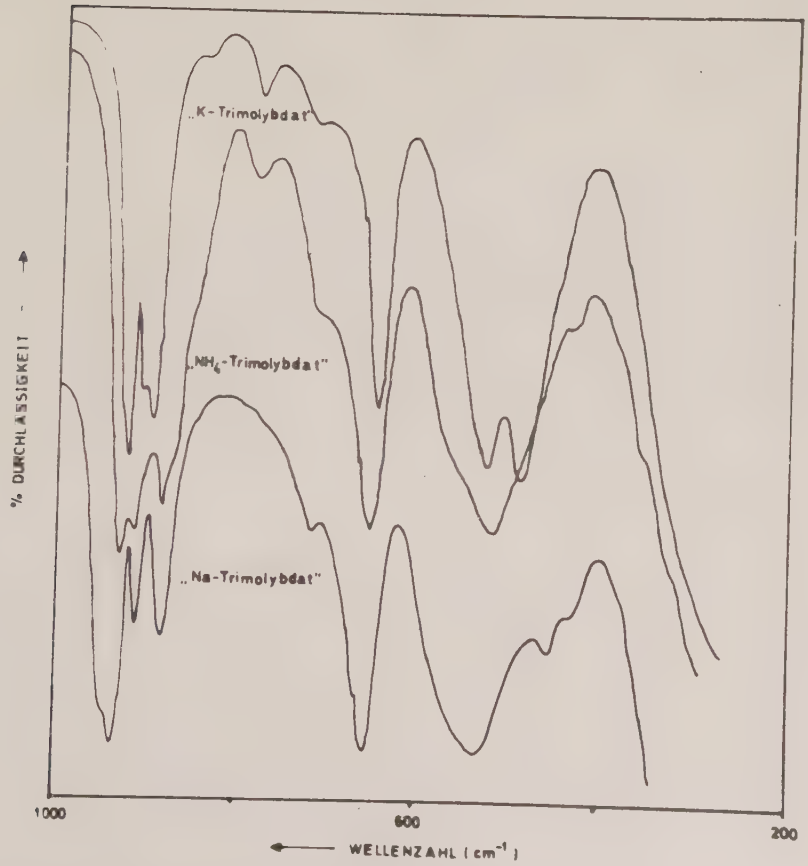

Abb.24: IR-Spektren der "Trimolybdate"

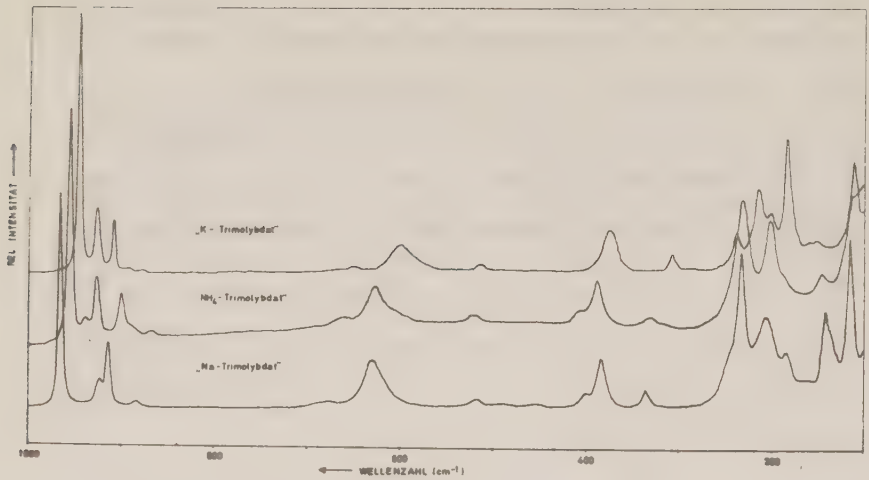

Abb.25: Ramanspektren der "Trimolybdate"

Das Salz $(NH_4)_6Mo_8O_{27} \cdot 4\ H_2O$ ($Z^+ = 1{,}25$), das auf Grund der kürzlich durchgeführten Strukturanalyse als Polymeres $[(NH_4)_6Mo_8O_{27} \cdot 4\ H_2O]_n$ formuliert werden muß[39], kann auf zwei Arten, nach WAGNER[40] und HUNNIUS[41], hergestellt werden. Raman- und IR-Spektren dieses Salzes zeigen Abb. 26 und Abb. 27.

Das Oktamolybdat $(NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot 4\ H_2O$ ($Z^+ = 1{,}50$), nach der Vorschrift von LINDQVIST dargestellt, fällt nach einigen Tagen in Form gut ausgebildeter Kristalle aus. Es zeigte sich aber, daß man immer nur eine Ausbeute von etwa 50 % erhält. Aus der Mutterlauge bildet sich beim weiteren Stehenlassen ein sehr feinkristallines Produkt, dessen Analyse folgende Werte ergab:

$$(NH_4)_2O : MoO_3 : H_2O = 1 : 4{,}05 : 0 \quad (Z^+ = 1{,}506)$$

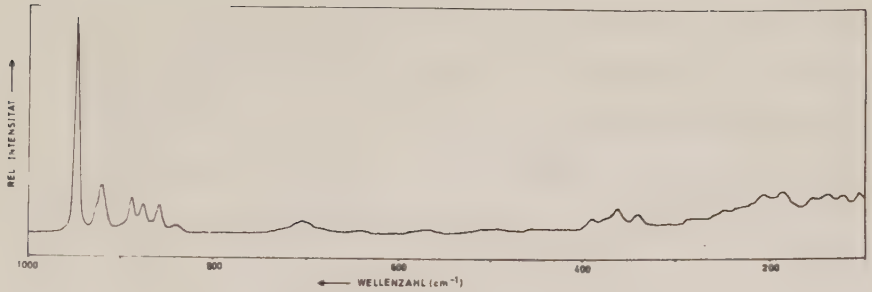

Abb.26: Ramanspektrum von $[(NH_4)_6Mo_8O_{27} \cdot 4\ H_2O]_n$

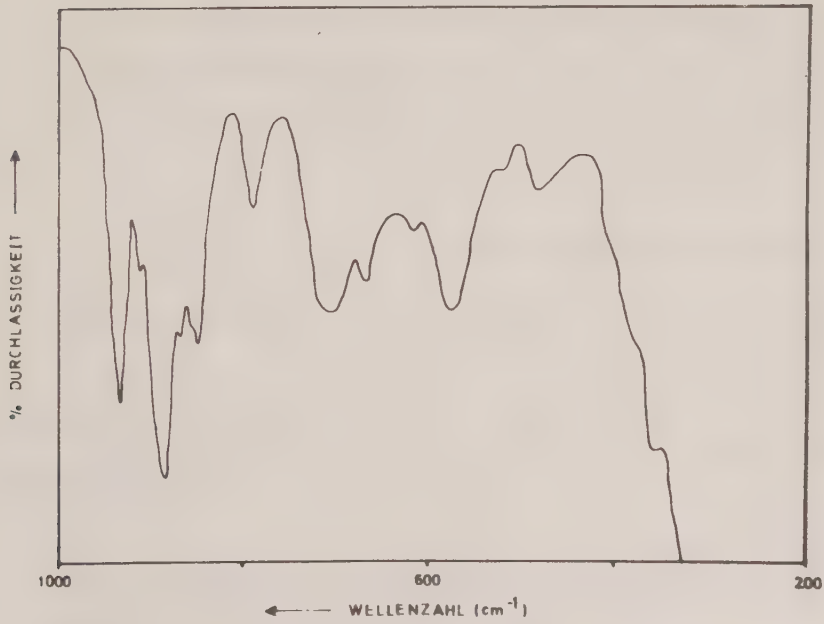

Abb.27: IR-Spektrum von $[(NH_4)_6Mo_8O_{27} \cdot 4\ H_2O]_n$

Dieses Produkt wurde auch von HUNNIUS[41] als "$(NH_4)_4Mo_8O_{26}$" beschrieben*. IR- und Ramanspektren zeigen aber an, daß wohl keine strukturellen Ähnlichkeiten beider "Oktamolybdate" zu erwarten sind. Vielleicht besteht, wie die Ramanspektren andeuten, eine entfernte Ähnlichkeit mit dem als gelbliches Salz aus Lösungen mit P = 1,6 feinkristallin ausfallenden "Natriumoktamolybdat", dessen analytische Verhältnisse

$$Na_2O : MoO_3 : H_2O = 1 : 4,o5 : 6,o7 \quad (Z^+ = 1,5o6)$$

die Formel "$Na_4Mo_8O_{26} \cdot 12\ H_2O$" ergeben würde. Die IR-Spektren aller drei "Oktamolybdate" mit einem Z^+-Wert von 1,5 sind in Abb. 28 und Abb. 29 gegenübergestellt. Die Darstellung eines entsprechenden Kaliumsalzes gelang nicht. Es bildete sich bei allen Versuchen "Kaliumtrimolybdat".

c) Produkte aus Lösungen mit P ≈ 1,6 bis P ≈ 2,o

Werden Lösungen von Natriummolybdat, Kaliummolybdat oder Ammoniumheptamolybdat soweit angesäuert, daß ihr Z-Wert etwa 1,8 beträgt, bilden sich sofort gut kristallisierende Salze, deren Raman- und IR-Spektren identisch sind (Abb.3o).

---

*Dieses Produkt ist, wie Raman- und IR-Spektren beweisen, identisch mit dem von der Fa. Merck als "Molybdänsäure, handelsübliche Qualität", Art.Nr. 4oo, gehandelten Produkt.

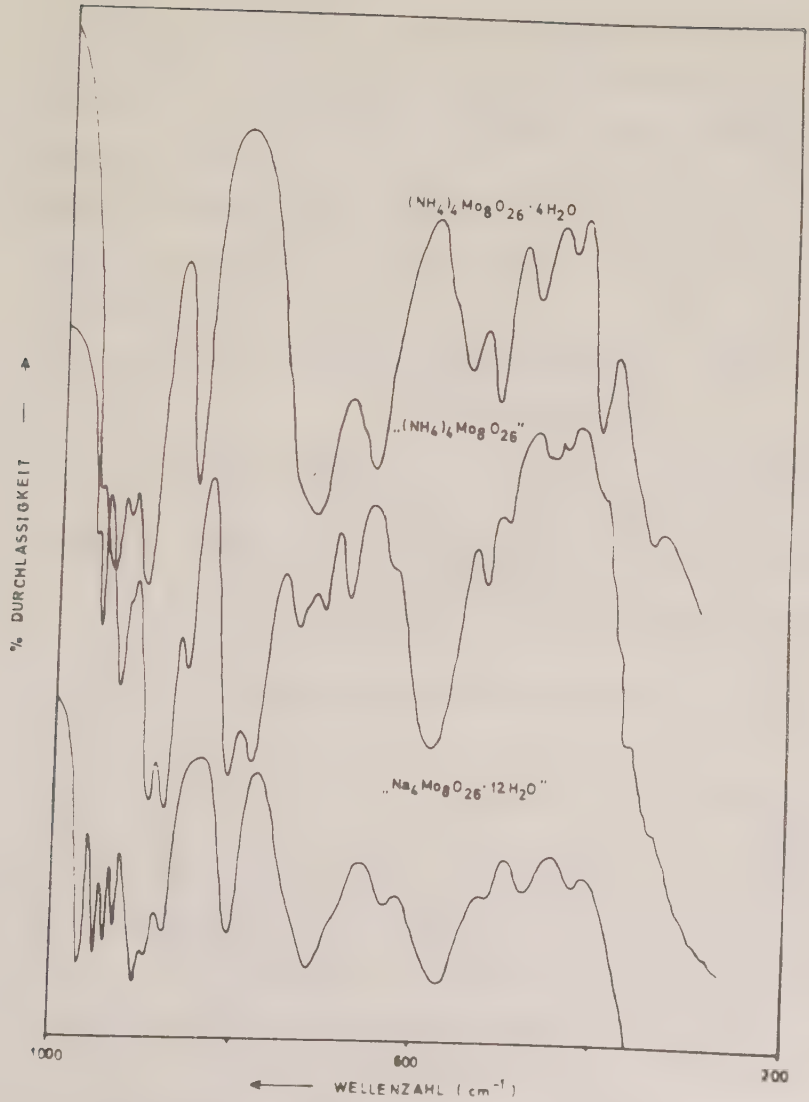

Abb.28: IR-Spektren der "Oktamolybdate" ($Z^+ = 1,5$)

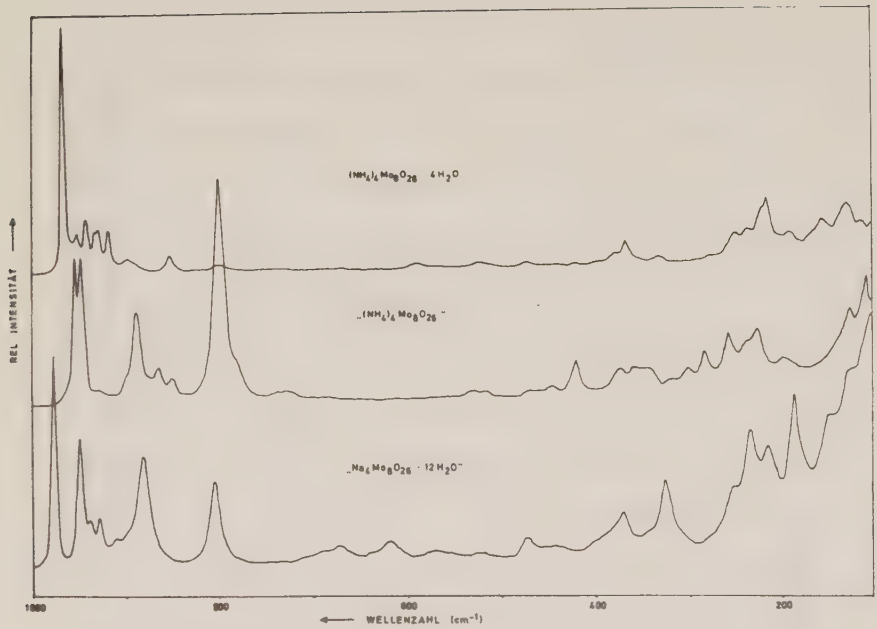

Abb.29: Ramanspektren der "Oktamolybdate" (Z^+ = 1,5)

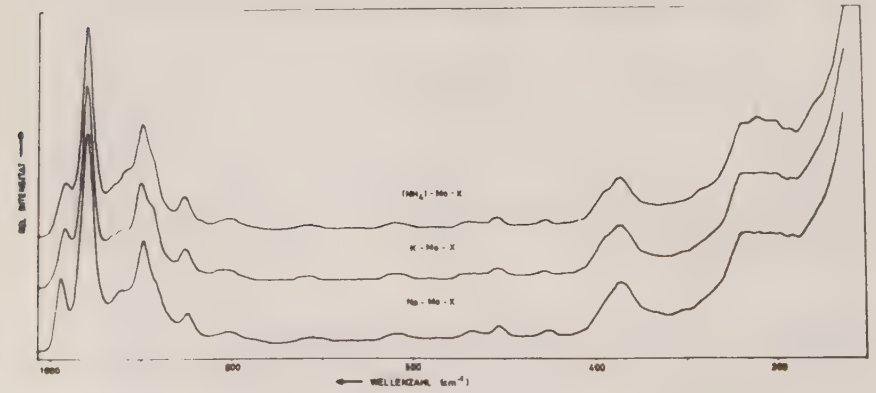

Abb.3o: Ramanspektren der Salze der Polymolybdatspezies X

Da die Polymolybdatspezies X in Lösungen mit $Z \approx 1,8$ ihre Maximalkonzentration besitzt, werden diese Substanzen als Salze dieser Spezies betrachtet. Wegen der größeren Löslichkeit erhält man aus Natriummolybdatlösungen mit $C_{Mo} \approx 1,o$ m die am besten ausgebildeten Kristalle. Im Falle der Kalium- bzw. Ammoniummolybdatlösungen erwies sich eine Molybdatkonzentration von $C_{Mo} \approx$ o,2 m am günstigsten. Die Analysen ergaben folgende Werte:

$Na_2O : MoO_3 : H_2O = 1 : 8,95$ bis $9,85 : 19,2$ bis $2o,5$
$(Z^+ = 1,78 - 1,8o)$

$K_2O : MoO_3 : H_2O = 1 : 8,35$ bis $9,1o : 18,5$ bis $19,8$
$(Z^+ = 1,76 - 1,78)$

$(NH_4)_2O : MoO_3 : H_2O = 1 : 7,15$ bis $9,1o : 19,2$ bis $2o,3$
$(Z^+ = 1,72 - 1,78)$

Man sieht, daß die Analysen- und Z^+-Werte in recht weiten Grenzen schwanken. Dies könnte durch die Mitfällung von anderen schwerlöslichen Produkten, wie "Trimolybdaten", herrühren. Vielleicht bilden sich auch Salze mit identischen Polymolybdatanionen, die einen unterschiedlichen Protonisierungsgrad aufweisen. Auf jeden Fall zeigen auch Produkte mit unterschiedlichen Analysenwerten identische Raman- und IR-Spektren. Die gefundenen Salze sind wohl als die in der älteren Literatur[58] beschriebenen "Oktamolybdate" mit $Z^+ = 1,75$ bzw. "Dekamolybdate" mit $Z^+ = 1,8o$ anzusehen. BYÉ[38] interpretierte seine Untersuchungen mit einem Salz der Zusammensetzung

$Na_{1+x}H_{1-x}Mo_6O_{19}(H_2O)_5$ (x = 0 bis 1, Z^+ = 1,67 bis 1,83)

LINDQVIST[18] fand Natriumsalze mit Z^+ = 1,71 bis 1,77 und Ammoniumsalze mit Z^+ = 1,67 bis 1,77, deren Identität er auf Grund von Pulveraufnahmen nachweisen konnte. SASAKI[9] fand dieselben analytischen Verhältnisse für das Natriumsalz wie LINDQVIST. Er vermutete, daß vielleicht ein Salz des $Mo_{19}O_{59}^{4-}$-Ions vorliegen könnte.

Auf Grund der Ramanspektren kann ganz eindeutig festgestellt werden, daß es sich bei diesen Produkten nicht um Salze des $Mo_6O_{19}^{2-}$-Ions (Z^+ = 1,67) handelt. Bei Zusatz von Tetrabutylammoniumjodid zu Molybdatlösungen mit dem Ansäuerungsgrad P $\approx$ 1,7 bildet sich zunächst ein weißer Niederschlag, der den "Trimolybdaten" ähnelt. Innerhalb einiger Stunden wandelt er sich in einen hellgelben Niederschlag um, dessen Ramanspektrum (Abb. 31) mit dem durch Umkristallisation aus Aceton dargestellten Salz identisch ist[32].

Da die Salze Na-Mo-X, (NH_4)-Mo-X, K-Mo-X offensichtlich gute Kristalle ausbilden, soll später versucht werden, mit Röntgenuntersuchungen nähere Informationen zu erhalten.

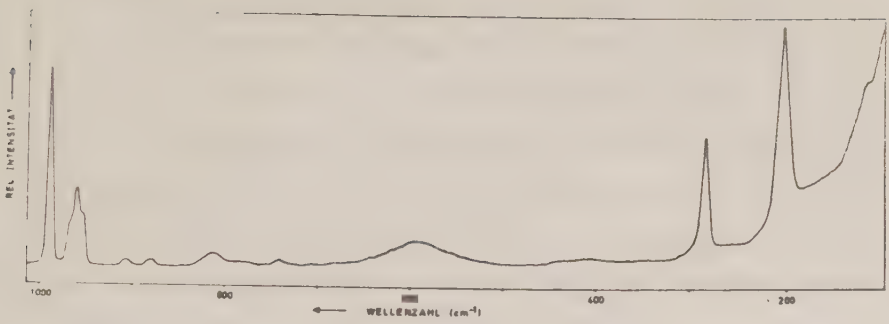

Abb.31: Ramanspektrum von $[N(C_4H_9)_4]_2Mo_6O_{19}$

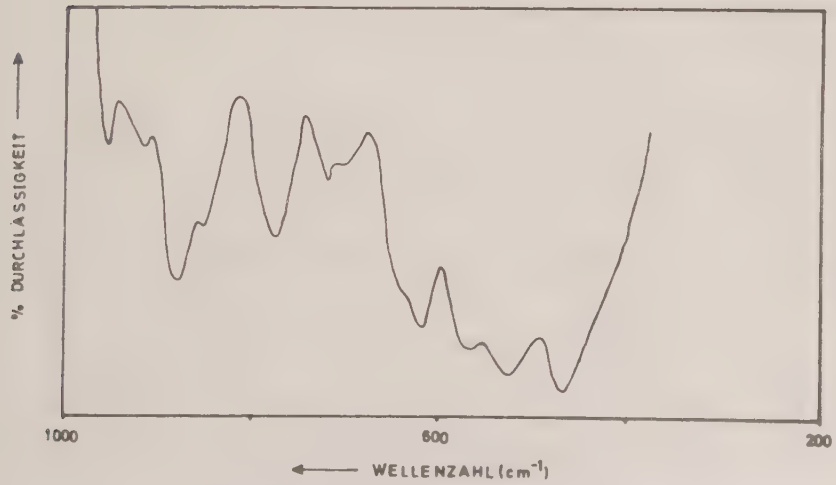

Abb.32: IR-Spektrum des Salzes Na-Mo-X

d) Produkte aus Lösungen mit P > 2,o

Aus Molybdatlösungen mit dem Ansäuerungsgrad P ≈ 2,o (Z ≈ 1,8) bildet sich bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Tage praktisch quantitativ weißes $MoO_3 \cdot H_2O$ als feinkristallines schwerlösliches Produkt. Bei höherer Ansäuerung, etwa ab P ≈ 4,o (Z ≈ 2,o), kristallisiert langsam gelbes $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ aus. Die Ramanspektren beider Produkte sind in Abb. 33 abgebildet.

Die Darstellung der Salze $2\ KCl \cdot MoO_2Cl_2 \cdot H_2O$, $KCl \cdot MoO_2Cl_2 \cdot H_2O$ und $KCl \cdot (MoO_2Cl_2H_2O)_3$, die nach WEINLAND und KNÖLL[42] aus Lösungen von K_2MoO_4 in konzentrierter HCl ausfallen sollen, ist bisher nicht gelungen.

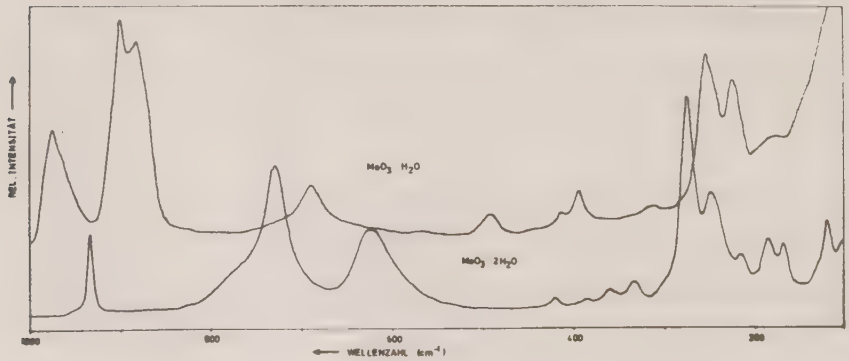

Abb.33: Ramanspektren von $MoO_3 \cdot H_2O$ und $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$

e) Heteropolymolybdate

Die strukturell bekannten Heteropolymolybdate $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7\ H_2O$, $(NH_4)_6[MnMo_9O_{32}] \cdot 8\ H_2O$, $(NH_4)_2[H_6CeMo_{12}O_{24}] \cdot 12\ H_2O$, $Na_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot x\ H_2O$ und $K_3[P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot x\ H_2O$ wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden hergestellt[13)23)25)19)43)]. Ihre Ramanspektren sind jeweils zusammen mit den Spektren ihrer Lösungen in den Abb. 35, 36, 37, 38 aufgeführt. Vom Schwerlöslichen $(NH_4)_2[H_6CeMo_{12}O_{42}] \cdot 12\ H_2O$ konnte kein Lösungsspektrum aufgenommen werden (Abb. 34).

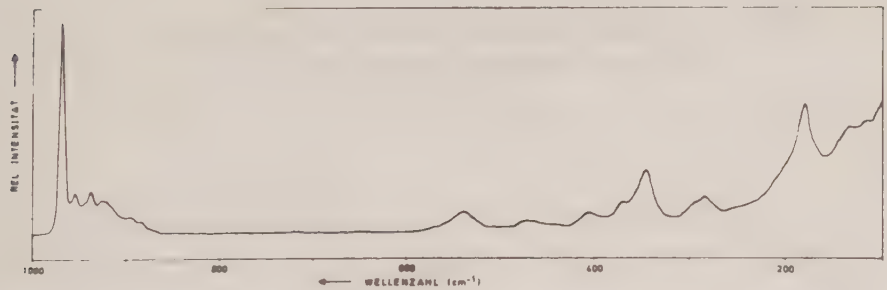

Abb. 34: Ramanspektrum von $(NH_4)_2[H_6CeMo_{12}O_{42}] \cdot 12\ H_2O$

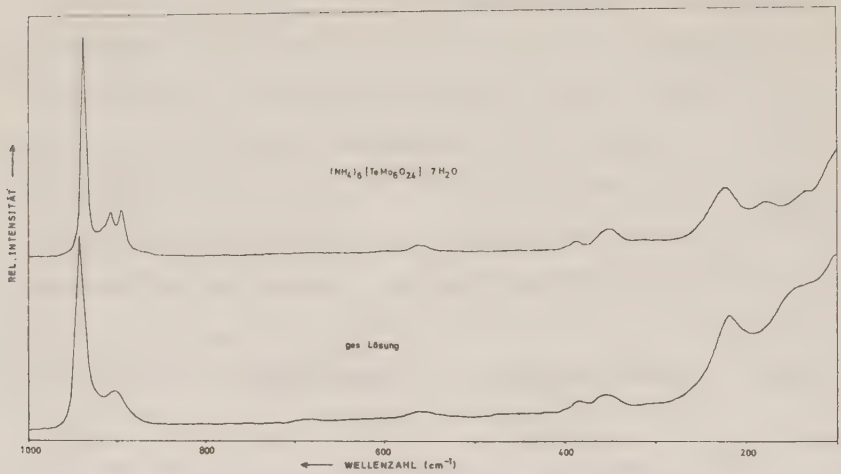

Abb.35: Ramanspektren des Salzes $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}]\cdot 7H_2O$ und seiner gesättigten Lösung

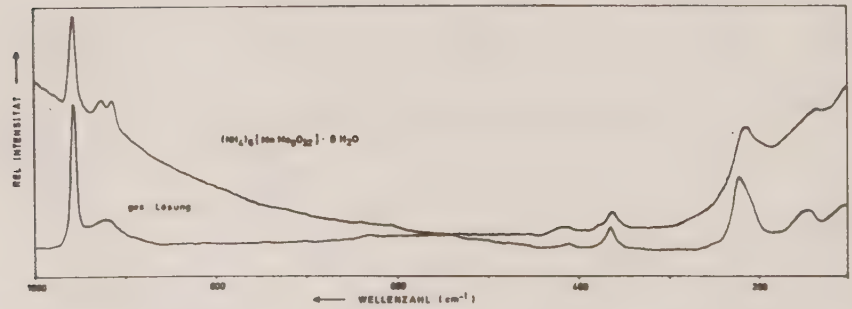

Abb.36: Ramanspektren des Salzes $(NH_4)_6[MnMo_9O_{32}]\cdot 8H_2O$ und seiner gesättigten Lösung

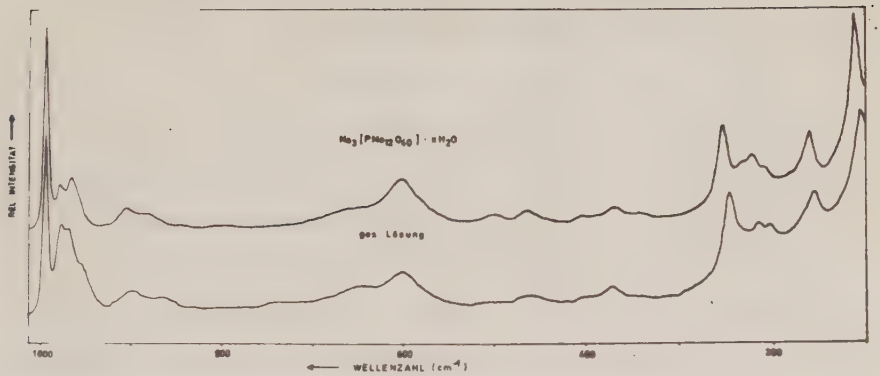

Abb.37: Ramanspektren des Salzes $Na_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot x\ H_2O$ und seiner gesättigten Lösung

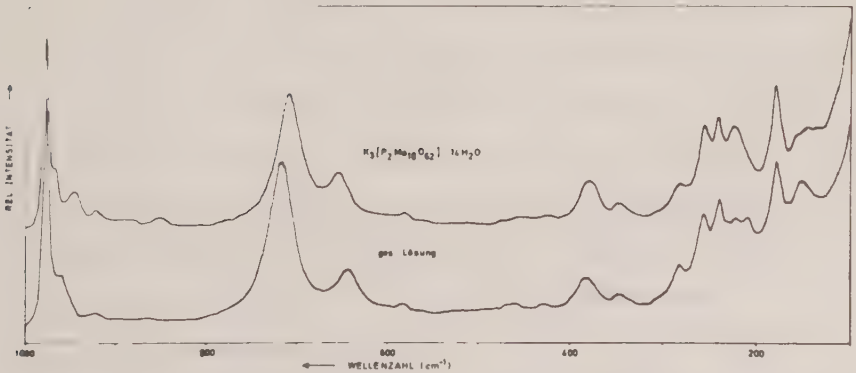

Abb.38: Ramanspektren des Salzes $K_3[P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot 14\ H_2O$ und seiner gesättigten Lösung

4. Vergleich der Ramanspektren von angesäuerten Molybdatlösungen und Polymolybdatfestkörpern nach der "fingerprint-Methode"

Der Vergleich der Ramanspektren der strukturell bekannten Heteropolymolybdate mit den Spektren der dargestellten Isopolymolybdatsalze läßt, abgesehen von der bekannten engen strukturellen Verwandschaft des $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$-Ions[13] (ebener Ring mit dem Te-Atom in der Mitte) mit dem Heptamolybdation $Mo_7O_{24}^{6-}$ (wannenförmiger Ring mit einem Mo-Atom in der Mitte), die sich auch in der großen Ähnlichkeit der Ramanspektren (Abb. 21 und Abb. 35) zeigt, keine Rückschlüsse auf die Strukturen von Isopolymolybdationen zu. Die Heteropolymolybdatsalze eignen sich aber ausgezeichnet als Test für die Anwendbarkeit der "fingerprint-Methode" zum Vergleich von Polymolybdationen in Lösung mit Polymolybdationen in Festkörpern, da sich die Heteropolymolybdationen, wenn überhaupt, nur langsam in Lösung verändern[29]. Die gute Übereinstimmung der Ramanspektren der Heteropolymolybdate mit ihren Lösungen zeigen Abb. 35 bis 38. Die Banden der Heteropolymolybdationen liegen in den Spektren der Salze und der Lösungen meist bei genau den gleichen Wellenzahlen. Kleine Verschiebungen der Banden, wie z.B. die Bande des symmetrischen Mo=O-Valenzschwingung im $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$-Ion, überschreiten nicht 5 cm^{-1}.

Im Falle der angesäuerten Molybdatlösungen mit C_{Mo} = o,2 m, C_{NaCl} = 1 m treten bei den Ansäuerungsgraden P = O, P = 1,1, P = 2,o und P = 5 die Spezies A, B, X und Y in maximaler Konzentration auf. Die gute Übereinstimmung der Ramanspektren der Molybdatlösungen der Ansäuerungsgrade P = O und P = 1,1 mit den Festkörperspektren von $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ und $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ (Abb. 39 und Abb. 4o) beweist, daß die Spezies A und B in der Tat als MoO_4^{2-} und $Mo_7O_{24}^{6-}$ angesehen werden müssen. Zu dem gleichen Ergebnis waren AVESTON et al.[5] auf Grund des Vergleichs von kristallinem Ammoniumheptamolybdat mit einer Li_2MoO_4-Lösung, C_{Mo} = 3,7 m, P = 1,14, gekommen.

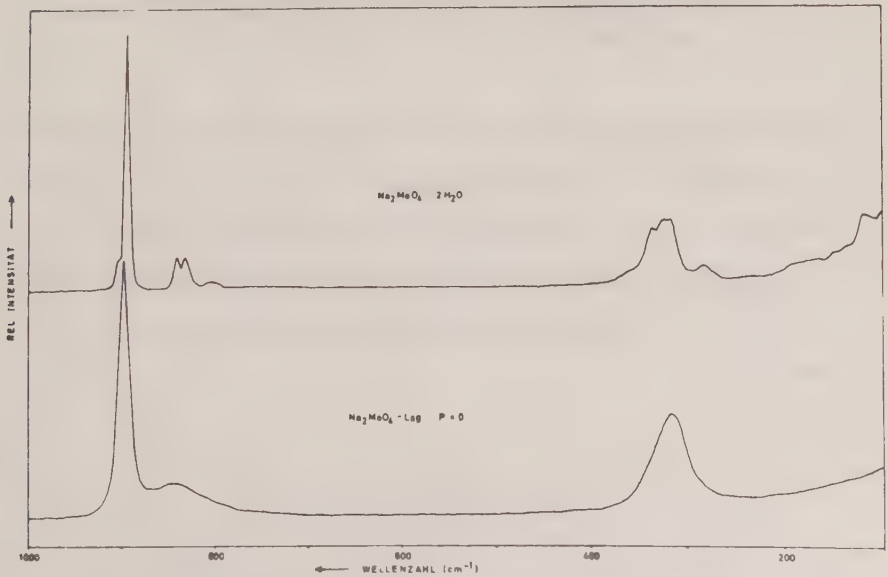

Abb.39: Vergleich der Ramanspektren des Salzes $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ und der Na_2MoO_4-Lösung vom Ansäuerungsgrad P = O

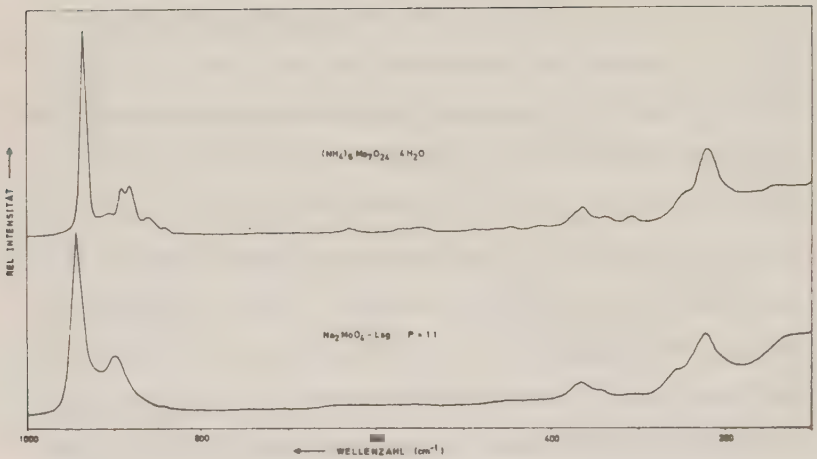

Abb. 4o: Vergleich der Ramanspektren des Salzes $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ und der Na_2MoO_4-Lösung vom Ansäuerungsgrad P = 1,1

Noch überzeugender fällt der Vergleich für das Salz Na-Mo-X (Z^+ = 1,78) mit Lösungen von P = 2,o ($Z \approx 1,8$) aus (Abb. 41). Die Identität des Lösungsspektrums und des Festkörperspektrums beweist eindeutig, daß im Salz und in der Lösung die gleiche Polymolybdatspezies X vorliegt.

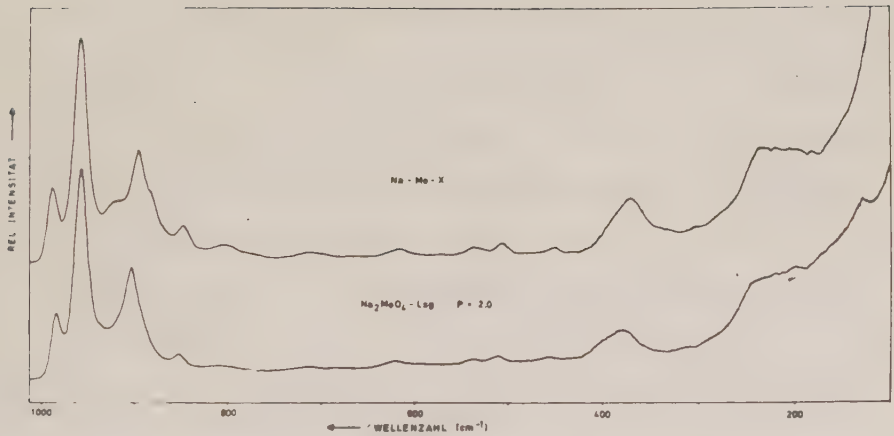

Abb.41: Vergleich der Ramanspektren des Salzes Na-Mo-X und der Na_2MoO_4-Lösung vom Ansäuerungsgrad P = 2,0 ($Z \approx 1,8$)

Schwieriger gestaltet sich eine Aussage für die Anionen der Salze mit $Z^+ = 1,33$ ("Trimolybdate") und Lösungen mit P = 1,33 (Abb. 42) und für die Salze mit $Z^+ = 1,5$ ("Oktamolybdate") und Lösungen mit P = 1,5 (Abb. 43).

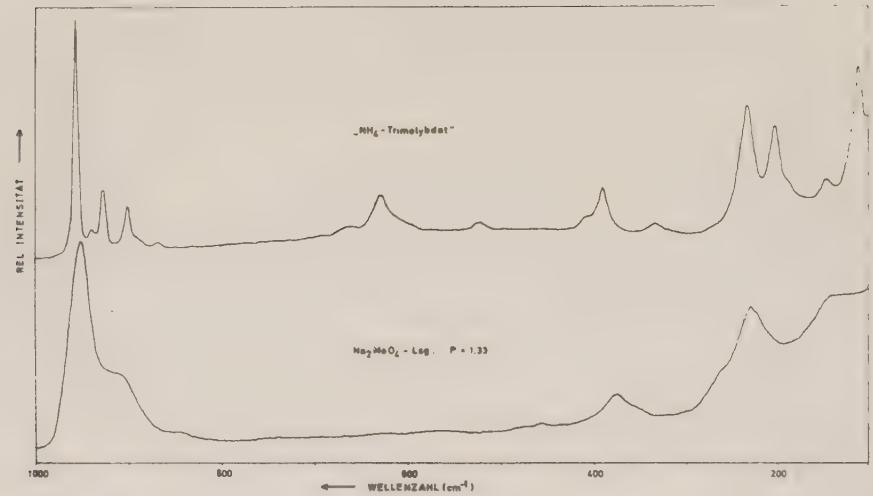

Abb.42: Vergleich der Ramanspektren des Salzes "Ammoniumtrimolybdat" und der Na_2MoO_4-Lösung vom Ansäuerungsgrad P = 1,33

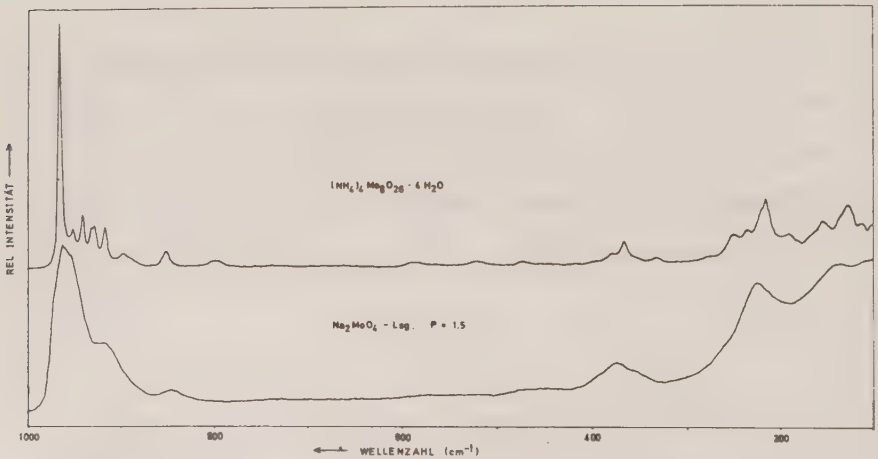

Abb.43: Vergleich der Ramanspektren des Salzes $(NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot 4\ H_2O$ und der Na_2MoO_4-Lösung vom Ansäuerungsgrad P = 1,5

Am markantesten gegenüber den Ramanspektren anderer Isopolymolybdatsalze ist die in den Festkörperspektren der "Trimolybdate" bei etwa 63o cm^{-1} vorhandene starke Bande. Diese Bande tritt im Ramanspektrum von Na_2MoO_4-Lösungen, P = 1,33, nicht auf. Im Bereich der Mo=O-Valenzschwingungen bei 95o cm^{-1} besteht zwar zwischen Lösungsspektrum und Festkörperspektrum eine gewisse Ähnlichkeit, aber die Verbreiterung der Banden bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme in diesem Ansäuerungsbereich (Abb. 13), deuten an, daß in diesen Lösungen ein Gemisch von mehreren Polymolybdatspezies, die ähnliche Ramanspektren besitzen, vorliegen muß. Auf Grund des Fehlens der starken Bande bei $\approx$ 65o cm^{-1} in den Lösungsspektren muß man annehmen, daß das "Trimolybdatanion" nicht repräsentativ für Molybdatlösungen mit einem Ansäuerungsgrad P = 1,33 ist und auch im gesamten Ansäuerungsbereich P $\approx$ 1,1 bis P $\approx$ 1,6 nicht in meßbaren Konzentrationen auftritt.

Für den Vergleich der Ramanspektren der "Oktamolybdate" (Z^+ = 1,5) nach der "fingerprint-Methode" mit Molybdatlösungen vom Ansäuerungsgrad P = 1,5 entfallen die Salze "$(NH_4)_4Mo_8O_{26}$" und "$Na_4Mo_8O_{26} \cdot 12\ H_2O$" (Abb. 29) auf Grund ihrer eigenartigen Spektren (sehr starke Banden im Bereich 8oo cm^{-1}). Die Spektren von $(NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot 4\ H_2O$ und der Molybdatlösung, P = 1,5o, sind in Abb. 43 dargestellt. Die starke Verbreiterung

und geringere Intensität der Lösungsbande bei etwa 960 cm^{-1} weist wiederum auf das Vorliegen eines Gemisches von verschiedenen Polymolybdatspezies mit ähnlichen Ramanspektren hin. Ein weiterer Hinweis darauf ist die Tatsache, daß diese "Bande" neben der Spitze bei 955 cm^{-1} auch noch zwei Schultern bei 965 cm^{-1} und 950 cm^{-1} besitzt, was in dieser Art bei den Lösungsspektren der anderen Polymolybdatanionen nicht zu beobachten ist. Die Übereinstimmung des Festkörperspektrums von $(NH_4)_4Mo_8O_{26} \cdot 4\ H_2O$ mit dem Lösungsspektrum von Molybdatlösungen, P = 1,5, reicht wohl gerade aus, ähnlich wie AVESTON et al.[5], die Möglichkeit des Vorhandenseins von $Mo_8O_{26}^{4-}$-Ionen (mit der von LINDQVIST bestimmten Struktur!) nicht auszuschließen. Auf jeden Fall müssen aber auch andere Polymolybdationen in beträchtlicher Konzentration in Molybdatlösungen vom Ansäuerungsgrad P = 1,5 vorhanden sein. (Dies wird später auch durch Berechnungen der Konzentrationen der verschiedenen Spezies in Lösung unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes bewiesen.)

5. Molgewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge*

Zur weiteren Aufklärung der beim Ansäuern stattfindenden Aggregationsvorgänge, insbesondere zur Definition der Spezies X und Y, ist es wichtig, zumindest die ungefähren Molekulargewichte zu kennen. Die ersten Molgewichtsbestimmungen mittels der Ultrazentrifuge an Molybdatlösungen des Ansäuerungsgrades P = 1,14 und P = 1,5 stammen von O. GLEMSER und W. HOLZNAGEL[44]. Neuere umfassendere Molgewichtsbestimmungen sind von AVESTON et al.[5] mit der Ultrazentrifuge und von WEGENER[48]) mittels Salzkryoskopie durchgeführt worden. Die Ergebnisse stimmen in dem von den Arbeitsgruppen untersuchten Ansäuerungsbereich von Z = 0 bis Z ≈ 1,6 sehr gut überein. Der mittlere Kondensationsgrad der Polymolybdate, der einen Mittelwert der Kondensationsgrade aller in Lösung vorhandenen Spezies ausdrückt, steigt beim Ansäuern von Z = 0 (Monomolybdat) bis Z ≈ 1,1 (Heptamolybdat) gleichmäßig an. Die gefundenen Molgewichte entsprechen bei Lösungen mit Z ≈ 1,1 einer 6-7-fachen Aggregation. Im Bereich von Z ≈ 1,1 bis Z ≈ 1,5 wächst der Kondensationsgrad nicht deutlich an, er entspricht einer

---

* Herrn Dr. W. Bähr, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie in Göttingen, danke ich für die Anleitung und Unterstützung bei den Messungen mit der Ultrazentrifuge.

7 - 8-fachen Aggregation. Für Molybdatlösungen mit $Z > 1,5$ fanden beide Autoren sprunghaft steigende Molgewichte. Es wurde jedoch nicht der Versuch unternommen, dieses Phänomen zu klären. Besonders bemerkenswert ist es, daß AVESTON et al. weiterhin sehr stark angesäuerte Molybdatlösungen (ab P = 16 bis P = 1oo) untersuchen und fallende Aggregationsgrade von etwa 3 bis 1 fanden. Ihr Argument, daß ab Z = 1,6 der Überschuß an Säure zu hoch für genaue Messungen ist, gilt ja erst recht für diese extrem angesäuerten Molybdatlösungen. Außerdem kann bei Molgewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge sowieso nur mit einer Genauigkeit von etwa ± 1o % gerechnet werden. In dieser "Meßlücke" zwischen $P \approx 1,6$ und P = 16 liegen gerade die besonders interessierenden Polymolybdatspezies X und Y.

Zur Durchführung der Molekulargewichtsbestimmungen stand eine analytische Ultrazentrifuge Modell E der Firma Beckmann Instruments mit Standard-Schlierenoptik zur Verfügung. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe AH-6 (General Electric), aus deren Licht durch das Wrattenfilter Nr. 77A die Hg-Linie 5461 Å isoliert wurde. Die Versuchstemperatur konnte auf ± o,oo2° C, die Umdrehungszahlen auf ± o,o5 % konstant gehalten werden. Doppelsektorzellen aus Kel F wurden in allen Versuchen verwendet. Die Photogramme wurden auf Agfa-Scentia-Platten aufgenommen.

5.1 Methoden und Theorie der Molgewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge

Auf drei Arten kann die Molgewichtsbestimmung von gelösten Molekülen mit der Ultrazentrifuge durchgeführt werden[46]: nach der Sedimentationsgeschwindigkeitsmethode, der Sedimentationsgleichgewichtsmethode und der Gleichgewichtseinstellungsmethode (Archibald-Methode).

Bei Sedimentationsgeschwindigkeitsuntersuchungen wird ein Zentrifugalfeld bestimmter Stärke auf das zu untersuchende System gelegt. Bei hoher Umdrehungszahl des Rotors werden die gelösten Moleküle, die ursprünglich gleichmäßig in der Lösung verteilt waren, gezwungen, sich zu beträchtlichen Teilen auf dem Boden der Zelle abzusetzen. Der Parameter, der den Transport der Moleküle im Zentrifugalfeld beschreibt, wird Sedimentationskoeffizient s genannt. Da die Beweglichkeit der Moleküle eine Funktion sowohl des Molekulargewichts als auch der Partikelform und -größe ist, können Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit nur durch Kombination mit Daten wie dem Diffusionskoeffizienten D zur Bestimmung der Molekulargewichte führen.

Die Sedimentationsgleichgewichtsmethode läßt ohne zusätzliche Daten die Bestimmung der Molekulargewichte der gelösten Stoffe zu. Es wird dabei mit relativ niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeiten gearbeitet. Dadurch

wird die Bewegung der Moleküle im Zentrifugalfeld langsam genug, um durch Bewegungen in zentripetale Richtungen ausgeglichen zu werden: die Effekte der Sedimentation und Diffusion halten sich die Waage.Zunächst bewirkt die Sedimentation eine Abnahme der Konzentration am Meniskus und ein Anwachsen am Boden der Zelle. Wegen der Diffusion bleibt aber eine gewisse Konzentration von gelösten Molekülen auch am Meniskus bestehen. Nach einer beträchtlichen Zeit wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, wo keine Konzentrationsänderungen mehr stattfinden. Die Verteilung des gelösten Stoffes bei diesem Gleichgewichtszustand kann theoretisch durch eine thermodynamische oder kinetische Betrachtungsweise behandelt werden. Neben dem direkten Erhalt der Molekulargewichte hat die Sedimentationsgleichgewichtsmethode noch andere Vorteile. Man kann einen weiten Bereich von Molekulargewichten untersuchen, verbraucht nur sehr kleine Mengen von Material und hat eine feste theoretische Begründung. Ein gewisser Nachteil ist natürlich die oft tagelange Dauer bis zur Einstellung des Gleichgewichts.

Die dritte Ultrazentrifugenmethode, bekannt als Archibald-Methode, hat viele Vorteile der Sedimentationsgleichgewichtsmethode ohne deren großen Zeitverbrauch. Diese Technik verwendet das Prinzip, das in einem geschlossenen System wie der Zelle die Bedingungen für das Konzentrationsgleichgewicht zu jeder Zeit des Laufs am Meniskus und am Boden der Zelle erfüllt sind. Wenn

Zwischenzustände eines Sedimentationsgleichgewichtslaufs oder sehr frühe Zustände eines Sedimentationsgeschwindigkeitslaufs untersucht werden, kann das Molekulargewicht durch Messung der Konzentration am Meniskus und am Zellenboden definiert werden. Obwohl diese Messungen kritisch und schwer auszuführen sind, hat das Archibald-Verfahren großen Wert bei der Bestimmung von Molekulargewichten vor allem bei Substanzen, die sich im Laufe der Zeit in Lösung relativ leicht verändern.

Im Falle der angesäuerten Molybdatlösungen, wo keine Änderungen der Lösungen während der Zentrifugation zu befürchten waren, wurden alle Untersuchungen nach dem Sedimentationsgleichgewichtsverfahren durchgeführt. Das scheinbare Molekulargewicht M_{app} ist bei diesem Verfahren durch folgende Gleichung zu berechnen[47)48)]:

$$M_{app} = \frac{2R \cdot T}{(1 - \bar{v} \cdot \varrho)\omega^2} \cdot \frac{d(\ln\frac{1}{r} \cdot \frac{dn^*}{dr})}{d(r^2)}$$

Es bedeutet:

M_{app} = scheinbares Molekulargewicht des gelösten Stoffes

R = allgemeine Gaskonstante

T = absolute Temperatur

$\bar{v}$ = partielles spezifisches Volumen des gelösten Stoffes

ϱ = Dichte der Lösung

ω = Winkelgeschwindigkeit

r = Radius vom Rotormittelpunkt aus gemessen

n = Brechungsindex

$\frac{dn^*}{dr}$ = Differenz der Größe $\left(\frac{dn}{dr}\right)_{\text{Lösung}} - \left(\frac{dn}{dr}\right)_{\text{Lösungsmittel}}$

Als Näherung kann man ohne großen Fehler

$\left(\frac{dn}{dr}\right)_{\text{Lösungsmittel}} = 0$ setzen. Aus Photogrammen der Schlierenoptik erhält man direkt $\left(\frac{dn}{dr}\right)_{\text{Lösung}} \sim \frac{dc}{dr}$

(c = Konzentration des gelösten Stoffes), so daß man

$\frac{d\left(\ln\frac{1}{r} \cdot \frac{dn^*}{dr}\right)}{d(r^2)}$ als Anstieg einer Geraden $\ln\frac{1}{r} \cdot \frac{dn}{dr} = f(r^2)$

berechnen kann.

Bei Polymerelektrolyten hängt das scheinbare Molekulargewicht M_{app} von der Konzentration des gelösten Stoffes und von seiner Ladung ab. Der Ladungseffekt ist durch großen Inertsalzüberschuß konstant zu halten. Der Grenzwert des scheinbaren Molekulargewichts für unendlich kleine Konzentrationen $(M_{app})_o$ stellt nicht, wie bei Neutralstoffen, das wahre Molekulargewicht dar, sondern muß noch um den Ladungseffekt korrigiert werden. Dies kann bei Kenntnis des wahren Molekulargewichts oder der Ladung des Moleküls nach der Lammschen Grenzbeziehung[49] erfolgen. Im allgemeinen sind aber beide Größen unbekannt. Das Verfahren von JOHNSON, KRAUS und SCATCHARD[50],

das die gleichzeitige Bestimmung des Polymerisationsgrades und der effektiven Ladungszahl eines Polymerelektrolyten zulassen sollte, führt, wie von STOCK und PLEWINSKY am Beispiel von Metawolframatlösungen gezeigt wurde, zu Ergebnissen, denen keine physikalische Realität zukommt[48].

5.2. Meßergebnisse

Da die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Polymolybdatspezies eine Funktion der Z-Werte der Lösungen sind, die Z-Werte aber nach Gleichung(3) sowohl von dem Ansäuerungsgrad P als auch der Einsatzkonzentration an Molybdat abhängen, wurden die Ultrazentrifugenversuche auf Lösungen mit möglichst kleinen Molybdatkonzentrationen beschränkt, in denen es aber ramanspektroskopisch noch möglich war, das Vorliegen der jeweiligen Spezies nachzuweisen. An Hand der Ramanspektren wurde festgestellt, daß Lösungen mit C_{Mo} = o,1 m, C_{Mo} = o,2 m und P ≈ Z = 1,14 wie erwartet praktisch quantitativ Heptamolybdationen enthalten. Lösungen mit C_{Mo} = o,1 m, P = 2,4; C_{Mo} = o,15 m, P = 2,2 und C_{Mo} = o,2 m, P = 2,o (Z ≈ 1,8) enthalten praktisch quantitativ Polymolybdationen der Spezies X. Alle Lösungen waren o,4 m an NaCl, da sich eine Inertsalzkonzentration dieser Größenordnung für Ultrazentrifugenversuche als ausreichend erwiesen hat und bei hohen

Ansäuerungsgraden (P > 2) hohe Inertsalzkonzentrationen die Ausfällung von $MoO_3 \cdot H_2O$ und $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ beschleunigt hätten*. Da von Spezies X und Y weder das Molekulargewicht noch die Ladungszahl bekannt ist, also auch bei sehr genauen Meßwerten die Lammsche Grenzbeziehung nicht anwendbar ist, wurde der Versuch unternommen, die aus den Ultrazentrifugenmessungen gewonnenen M_{app}-Werte der Polymolybdatspezies durch Vergleichsmessungen mit Heptamolybdatlösungen zu eichen. Das partielle spezifische Volumen der Polymerenkomponenten erhält man aus pyknometrischen Messungen[51]. Sie sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Man ersieht aus diesen Messungen, daß ein gewisser Überschuß an HCl (Lösungen 3, 4, 5 mit P = 2,o, 2,2, 2,4, $Z \approx 1{,}8$) sich nicht meßbar auf die Dichte auswirkt. Die Dichten der Lösungen 6, 7, 8 ($P \approx Z = 1{,}14$) stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit von ± o,oo1 g/cm^3 mit den Lösungen 3, 4, 5 überein. Das partielle spezifische Volumen $\bar{v}$ kann nach der Gleichung

$$(1 - \bar{v} \cdot \varrho) = \frac{1 - w}{m} \cdot \frac{dm}{dw}$$

---

* Durch Aufbewahrung der Lösungen im Kühlraum bei etwa 5° C wird eine Ausfällung während der Beobachtungszeit von etwa drei Monaten verhindert. Auch die Ultrazentrifugenversuche wurden mit diesen Lösungen bei Temperaturen um 5° C vorgenommen.

Tabelle 2

Nr. der Lösung	Konz. an NaCl	Konz. an MoO_4^{2-}	P-Wert	Z-Wert	Dichte gcm^{-3}	(1-v·ϱ)	M_{app}
1	o,4 m	-	o,o	-	1,o15	-	-
2	"	-	o,o	-	1,o13	-	-
3	"	o,2o m	2,o	1,8	1,o35	o,67o	5983[a]
4	"	o,15 m	2,2	1,8	1,o3o	o,665	537o[a]
5	"	o,1o m	2,4	1,8	1,o25	o,66o	6165[b]
6	"	o,2o m	1,14	1,14	1,o34	o,58o	125o[a]
7	"	o,15 m	1,14	1,14	1,o29	o,585	1315[b]
8	"	o,1o m	1,14	1,14	1,o24	o,59o	1325[a]

a: Mittelwert aus drei Molekulargewichtsbestimmungen

b: Mittelwert aus zwei Molekulargewichtsbestimmungen unter gleichen Bedingungen.

berechnet werden:

$\bar{v}$ = partielles spezifisches Volumen der Polymerkomponente in Lösung

m = Masse des Pyknometers (in diesem Fall sind m und ϱ zahlenmäßig gleich)

$w = \frac{g_1}{g_1+g_2+g_3\cdots}$, g_1 = Anteil der Polymerkomponente am Pyknometergewicht

g_2, g_3 = Anteile weiterer Komponenten am Pyknometergewicht (in diesem Fall ist $g_1+g_2+g_3\cdots$ zahlenmäßig gleich ϱ)

Die Auftragung von m gegen w liefert Geraden, mit deren Anstieg sich leicht $(1 - \bar{v} \cdot \varrho)$ ermitteln läßt. Ein gewisses Problem bei völlig unbekannten Substanzen, deren Molekulargewicht erst bestimmt werden soll, stellt die Frage dar, welches Gewicht g_1 für die Berechnung eingesetzt werden soll. In Falle der angesäuerten Molybdatlösungen liefert der Z-Wert der Lösungen einen Hinweis auf die Kondensationsvorgänge und damit auf die möglichen Molekulargewichte der entstandenen Polymerenspezies. Es ist hierbei gleichgültig, ob man z.B. bei Lösungen mit Z = 1,5 mit tetrameren $Mo_4O_{13}^{2-}$- oder oktameren $Mo_8O_{26}^{4-}$-Ionen rechnet. Es ist desweiteren im Grunde gleichgültig, ob man die partiellen spezifischen Volumina für die "nackten" Polymerionen berechnet oder für die je nach Ladung aus Polymerionen und Gegenionen

gebildeten Komplexe. In diesem Fall wurden alle Ladungen der Polymolybdatspezies durch den Inertsalzüberschuß in den Lösungen als abgesättigt angesehen. Zur Bestimmung des partiellen spezifischen Volumens wurde Spezies X als "$Na_4Mo_{19}O_{59}$" ($Z^+ = 1{,}79$) und Spezies Y als MoO_2Cl_2 ($Z^+ = 4{,}0$) betrachtet.

Die Laufdauer der Zentrifuge betrug immer etwa 24 h, wobei nach 12 h schon keine Veränderung an den Photogrammen der Meßzellen mehr festzustellen war. Die Photogramme wurden zur Auswertung etwa 10-fach vergrößert auf Millimeterpapier gezeichnet.

Das theoretische Molekulargewicht von Heptamolybdat, $Na_6Mo_7O_{24}$, beträgt 1194. Die für die Lösungen mit verschiedenen Molybdatkonzentrationen gefundenen Molekulargewichte des Heptamolybdats (Tabelle 2) streuen um einen Mittelwert von 1300. Dieser Mittelwert liegt um etwa 9 % über dem theoretischen Wert. Für die Lösungen der Spezies X mit $Z \approx 1{,}8$ beträgt der Mittelwert der M_{app}-Werte bei verschiedenen Molybdatkonzentrationen 5860. Wenn man annimmt, daß sich die Einflüsse auf die Idealität der Lösungen hier genauso ausgewirkt haben wie bei den Heptamolybdatlösungen, müßte das wahre Molekulargewicht um etwa 9 % kleiner angenommen werden, also bei 5400 liegen. Die beste Übereinstimmung mit diesem Wert würde die Spezies $Na_8Mo_{36}O_{112}$ mit einem

Molekulargewicht von 5432 und Z^+ = 1,78 bringen. Aber auch Spezies wie $Na_8Mo_{34}O_{106}$ mit einem Molekulargewicht von 5144 und Z^+ = 1,76 oder $Na_8Mo_{40}O_{124}$ mit dem Molekulargewicht 6008 und 1,80 als Z^+-Wert müssen noch als Interpretationsmöglichkeit der Messungen betrachtet werden.

Um die Bildungsweise der Polymolybdate, besonders der Spezies X mit dem ungewöhnlich hohen Aggregationsgrad auch durch die Veränderung der M_{app}-Werte von sukzessiv angesäuerten Molybdatlösungen zu verdeutlichen, wurden Lösungen, die 0,2 m an Molybdat und 0,4 m an NaCl waren, vom Ansäuerungsgrad P = 0 bis P = 16 untersucht. Die gefundenen M_{app}-Werte wurden in ein Diagramm M_{app} gegen P aufgetragen (Abb. 44) Bei der Auswertung zeigte es sich an den Auftragungen $\log \frac{1}{r} \cdot \frac{dn}{dr}$ gegen r^2, daß die Lösungen mit P = 0,4; 0,8; 1,6; 1,7; 3,0; 4,0 polydispers sind. Zur Bestimmung eines mittleren M_{app}-Wertes, der sich aus den M_{app}-Werten der Komponenten zusammensetzt, wurde aus den etwas nach oben gekrümmten Kurven ein mittlerer Anstieg bestimmt.

Die Lösungen von P = 1,14; 1,3; 1,4; 1,5 zeigten keine Polydispersität. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen von AVESTON et al.[5)] und anderen Autoren und zeigt an, daß in diesen Lösungen nur Polymolybdatspezies von zumindest sehr ähnlichen Molekulargewichten vorliegen müssen. In den Lösungen mit P = 6 bis 16, in

denen nach den ramanspektroskopischen Untersuchungen quantitativ Spezies Y vorliegt, werden konstante M_{app}-Werte von etwa 650 gefunden. Man muß also Spezies Y nicht als monomeres MoO_2Cl_2, sondern vielleicht als $[MoO_2Cl_2H_2O]_3$-Gruppierung (MG = 648) betrachten[22]. Dies steht wiederum im Einklang mit den Ergebnissen von AVESTON et al., der ja für eine Lösung mit C_{Mo} = 0,05 m, C_{NaCl} = 0,1 m und P = 16 einen auf der Basis von MoO_2Cl_2 berechneten Polymerisationsgrad von 2,8 fand.

Auf Messungen weiterer M_{app}-Werte an Lösungen mit noch höhereren Ansäuerungsgraden wurde verzichtet, da bei den hier verwendeten Konzentrationen ab P ≈ 20 steigende Mengen NaCl ausfielen.

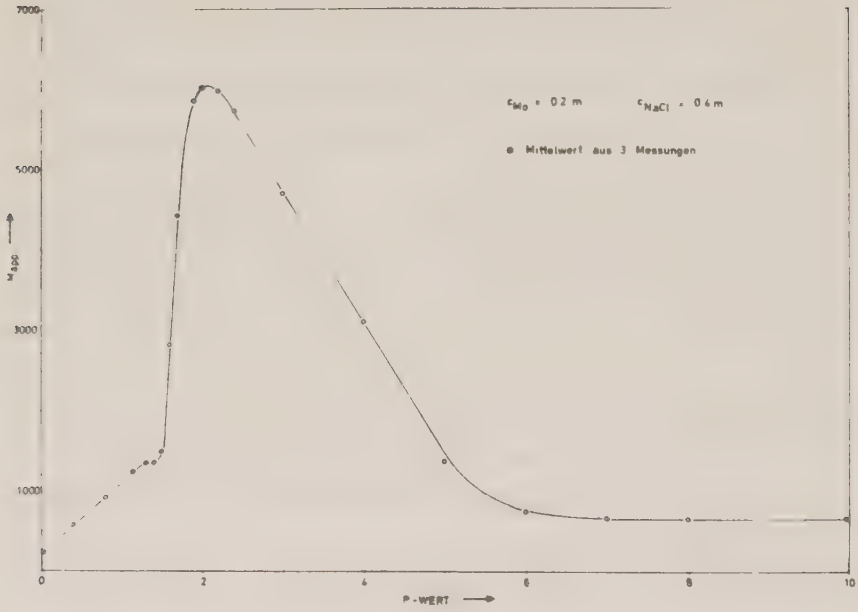

Abb.44: Abhängigkeit des scheinbaren Molgewichts M_{app} von Ansäuerungsgrad P

6. Röntgenographische Untersuchungen

Durch Aufnahme von Pulverdiagrammen nach DEBYE-SCHERRER und WEISSENBERG- bzw. Präzessions-Aufnahmen von Einkristallen wurde der Versuch unternommen, nähere Informationen über die Polymolybdatanionen in den Salzen $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 23\ H_2O$, $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 14\ H_2O$ und Na-Mo-X zu erhalten.

An Hand von Pulveraufnahmen kann die Isotypie bzw. Isomorphie von kristallinen Salzen festgestellt werden. Durch Auswertung der Einkristallaufnahmen, d.h. Bestimmung der Raumgruppen und der Gitterkonstanten, kann man prüfen, ob das Anion eine schon kristallographisch festgelegte Symmetrie haben muß und so evtl. gewisse Aussagen über seine Struktur gewinnen. Bei Kenntnis der Elementarzelle können Strukturvorschläge für Anionen auf direktem Weg hinsichtlich ihrer Vereinbarkeit mit den experimentellen Daten geprüft werden.

Die Aufklärung der Raumgruppen, in denen die Natriumheptamolybdatsalze auskristallisieren, ist in dreierlei Hinsicht wichtig. Wenn andere Raumgruppen als im Falle der Kalium- bzw. Ammoniumheptamolybdate ($P2_1/c$) gefunden werden, kann dies eine Erklärung geben für die deutlichen Unterschiede der Raman- und IR-Spektren. Desweiteren besteht die Möglichkeit zu prüfen, ob das

langsam auskristallisierende Salz $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 14\ H_2O$, das sich hinsichtlich der Ramanspektren am deutlichsten abhebt, vielleicht ein Heptamolybdation $Mo_7O_{24}^{6-}$ enthält, das eine andere Struktur besitzt als die von Abb. 2. Möglich wäre nach bildungsmechanistischen Betrachtungen[52] auch ein $Mo_7O_{24}^{6-}$-Ion mit "Andersonstruktur" (Abb. 8). Letztlich kann bei Kenntnis der Volumina der Elementarzellen und der Dichten der Salze durch Berechnung des Zellinhaltes die Formel der Salze, für die ja die analytischen Verhältnisse

$$Na_2O : MoO_3 = 1 : 2{,}31\ (Z^+ = 1{,}135) \quad \text{bzw.}$$
$$1 : 2{,}35\ (Z^+ = 1{,}150)$$

entscheidend waren, überprüft werden. Da der Inhalt der Elementarzelle immer eine ganze Zahl ist, die mit den kristallographischen Forderungen der Raumgruppen in Einklang stehen muß, kann geprüft werden, ob z.B. Salze der Formel $Na_5HMo_6O_{21}$ ($Z^+ = 1{,}167$) oder $Na_7HMo_8O_{28}$ ($Z^+ = 1{,}126$), die nach den Analysendaten im Rahmen der Meßgenauigkeit ebenfalls möglich sind, auszuschließen sind.

In ähnlicher Hinsicht soll auch das Salz Na-Mo-X untersucht werden.

Die Pulverdiagramme von $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$, $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ (Abb. 45) zeigen die Isotypie der beiden Salze. $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 14\ H_2O$ zeigt demgegenüber deutliche Unterschiede. Die Pulverdiagramme von

$Na_6Mo_7O_{24} \cdot 14\ H_2O$ und $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 23\ H_2O$ sind identisch, vermutlich weil das $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 23\ H_2O$ als Kristallpulver innerhalb kurzer Zeit zu $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 14\ H_2O$ verwittert.

$Na_6Mo_7O_{24} \cdot 23\ H_2O$ kristallisiert in den monoklinen Raumgruppen Pn (Standardaufstellung Pc) oder P2/n (Standardaufstellung P2/c)*. Aus den Gitterkonstanten a = 16,28 Å, b = 1o,o2 Å, c = 12,85 Å und $\beta = 93{,}5^o$ ergibt sich das Volumen der Elementarzelle von $V = 2o92\ Å^3$. Unter der Annahme, daß sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle befinden, ergibt sich nach

$$d_{rönt} = \frac{z \cdot MG}{V \cdot N}$$

(z = Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle, MG = Molekulargewicht der Formeleinheit, V = Volumen der Elementarzelle, N = Loschmidtsche Zahl) die röntgenographische Dichte $d_{rönt} = 2{,}55\ g/cm^3$. Die experimentell ermittelte Dichte beträgt $d_{exp} = 2{,}5o\ g/cm^3$. Die Raumgruppe Pn läßt zwei allgemeine Punktlagen zu. P2/n läßt vier allgemeine Punktlagen und je zwei spezielle Punktlagen um eine 2-zählige Achse oder ein

---

* Herrn Dr. B. Buß und Herrn H.J. Nerz danke ich für die Messung und Auswertung der röntgenographischen Daten der Einkristallaufnahmen von $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 23\ H_2O$, $Na_6Mo_7O_{24} \cdot 14\ H_2O$ und Na-Mo-X.

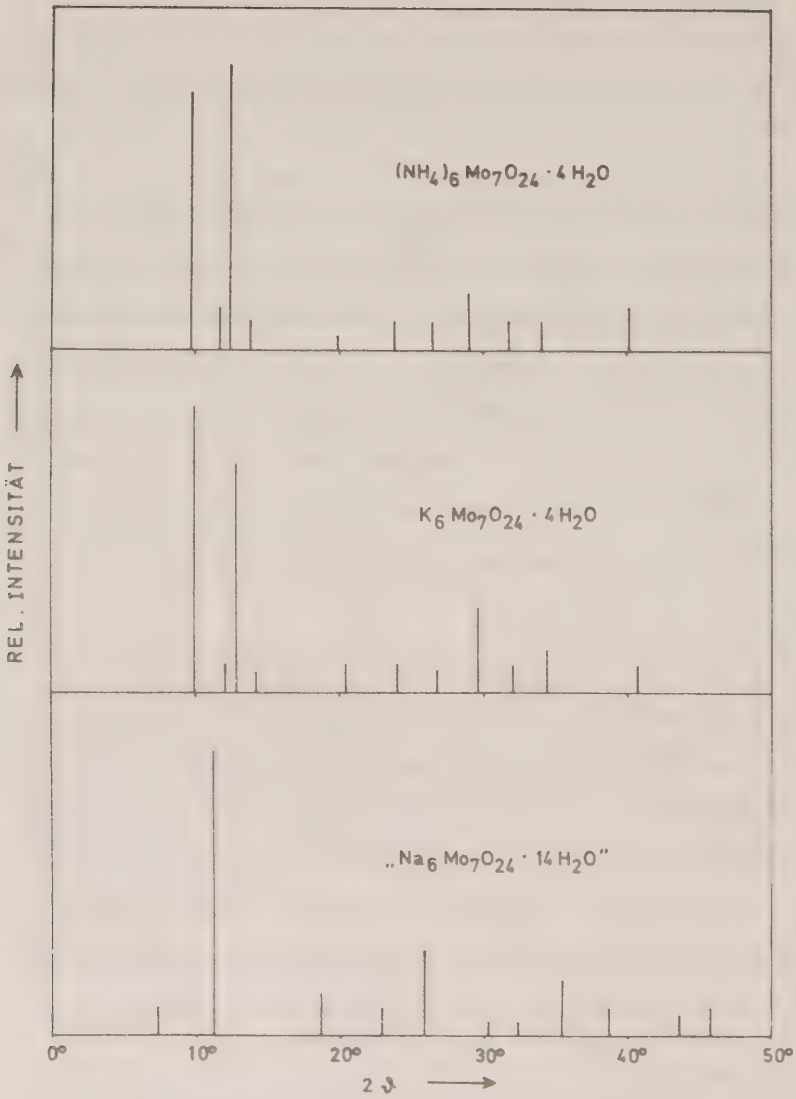

Abb.45: Pulverdiagramme von Ammonium-, Kalium- und Natriumheptamolybdat

Inversionszentrum zu. Aus diesem Grund sind keine kristallographisch festgelegten Symmetrieforderungen für das Anion zu bestimmen.

$Na_6Mo_7O_{24} \cdot 14\ H_2O$ kristallisiert in den orthorhombischen Raumgruppen Pbcm oder $Pca2_1$. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle betragen : a = 1o,33 Å, b = 21,13 Å und c = 15,59 Å. Das Volumen der Elementarzelle berechnet sich zu V = 34oo $Å^3$ und die röntgenographische Dichte zu $d_{rönt}$ = 2,82 g/cm^3 unter Annahme von z = 4. Eine kristallographisch festgelegte Symmetrie für das Heptamolybdatanion ist wiederum nicht zu ermitteln, da die Raumgruppe Pbcm nur acht allgemeine Punktlagen und je vier spezielle Punktlagen um eine Gleitspiegelebene, eine 2-zählige Achse und ein Inversionszentrum und die Raumgruppe $Pca2_1$ vier allgemeine Punktlagen zulassen. Die experimentell bestimmte Dichte beträgt d_{exp} = 2,78 g/cm^3. Unter Annahme von vier Formeleinheiten "$Na_5HMo_6O_{21} \cdot 11\ H_2O$" würde sich eine röntgenographische Dichte von 2,38 g/cm^3 ergeben, für "$Na_7HMo_8O_{28} \cdot 16\ H_2O$" würde die röntgenographische Dichte $d_{rönt}$ = 3,14 g/cm^3 betragen. Aus diesem Grunde sind diese beiden Salze zur Interpretation der Analysenwerte auszuschließen.

Das Salz Na-Mo-X kristallisiert in monoklinen Prismen in den Raumgruppen Cc oder C 2/c mit folgenden Gitter-

konstanten: a = 4o,2 Å, b = 19,4 Å, c = 33,4 Å, ß = 139,2°, V = 1646o (± 17o) Å^3. Aus den Raumgruppen kann wiederum nicht auf eine kristallographisch vorgegebene Symmetrie des Anions Mo-X geschlossen werden. Die Ultrazentrifugenmessungen zeigten, daß für das Anion mit einem etwa 36-fachen Aggregationsgrad zu rechnen ist. Auf Grund theoretischer Strukturbetrachtungen[53] kann ein 34-, 35-, 37-, 38- und 39-Molybdation mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Für ein 36-Molybdat würde die Formel $Na_8Mo_{36}O_{112} \cdot 8o\ H_2O$ ($Z^+ = 1,78$), für ein 4o-Molybdat $Na_8Mo_{4o}O_{124} \cdot 88\ H_2O$ ($Z^+ = 1,8o$) lauten. Die aus mehreren Messungen mit Benzol oder Acetonitril ermittelte Dichte beträgt $d_{exp} = 2,72\ g/cm^3$. Unter Annahme von z = 4 beträgt die röntgenographische Dichte für das 36-Molybdat $d_{rönt} = 2,77\ g/cm^3$, für das 4o-Molybdat $d_{rönt} = 3,o6\ g/cm^3$. Nimmt man weiter an, daß die O-Atome auch in diesem Salz, wie in allen anderen bisher strukturell bekannten Polymolybdatsalzen eine dichteste Kugelpackung bilden, ergibt sich für ein 36-Molybdatsalz eine Packungsdichte von 2o,6 Å^3 pro O-Atom, welche sehr gut mit derjenigen der übrigen Polymolybdate übereinstimmt. Für ein 4o-Molybdat würde die Packungsdichte 18,7 Å^3 pro O-Atom betragen. Auf Grund dieser Argumente muß Na-Mo-X als ein 36-Molybdat angesehen werden und damit die Spezies X als Polymolybdatanion $Mo_{36}O_{112}^{8-}$ betrachtet werden. Dabei ist angenommen, daß das Ion keine OH-Gruppen besitzt.

Auf Grund theoretischer Strukturbetrachtungen[52] sind für diskrete Anionen dieses Aggregationsgrades und Z^+-Wertes nur wenige Strukturen möglich. Einen Strukturvorschlag, der mit den gefundenen Gitterkonstanten in Einklang steht, zeigt Abb. 46.

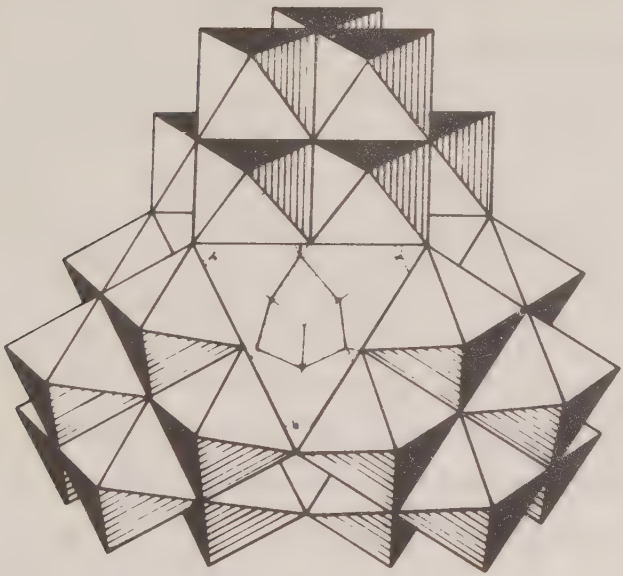

Abb. 46: Strukturvorschlag für das $Mo_{36}O_{112}^{8-}$-Ion

7. Diskussion der Ergebnisse in Verbindung mit Rechnungen nach dem MWG

Mit dem Rechenprogramm POLYM[54], das die Berechnung der Konzentrationen der verschiedenen Polymerenspezies in Abhängigkeit von der H^+-Konzentration, der Einsatzkonzentration an Molybdat und der Größe der Brutto-Bildungskonstanten der Spezies zuläßt, konnte das auf Grund der vorangegangenen Untersuchungen aufgestellte Reaktionsschema

$$MoO_4^{2-} \longrightarrow Mo_7O_{24}^{6-} \longrightarrow B_1 \longrightarrow B_2 \longrightarrow B_3 \longrightarrow$$

$$Mo_{36}O_{112}^{8-} \longrightarrow (MoO_2Cl_2H_2O)_3$$

mit anderen Befunden der neueren Literatur verglichen werden. Mit den pH-Titrationswerten von SASAKI und SILLÉN[9] sowie von AVESTON et al.[5] kann als Kriterium für die Richtigkeit der eingesetzten Spezies und ihrer Bildungskonstanten die Standardabweichung der berechneten Z-Werte von den experimentellen Z-Werten der Lösungen bestimmt werden.

Die im Reaktionsschema auftretenden Spezies stellen nur die repräsentativen Gleichgewichtsbestandteile der angesäuerten Molybdatlösungen dar. Spezies, die evtl. auch an den Gleichgewichten beteiligt sind, deren

Molybdänbruch* im Laufe der Ansäuerung aber nie mehr als etwa 5 % erreicht, können auf Grund der Fehlerbreiten, die bei den Untersuchungen angenommen werden müssen, nicht nachgewiesen werden.

Die Vergleichsrechnung mit den Meßdaten und Brutto-Bildungskonstanten von SASAKI und SILLÉN[9] erbrachte eine gute Übereinstimmung mit den ramanspektroskopischen Befunden. Für C_{Mo} = o,16 m befindet sich das Bildungsmaximum des Heptamolybdats bei Z = 1,1. Bei diesem Säuregrad liegen 9o % $Mo_7O_{24}^{6-}$-Ionen neben noch 4 % MoO_4^{2-}-Ionen und schon 6 % $HMo_7O_{24}^{5-}$-Ionen vor. Bei Z = 1,14 betragen die Konzentrationen 84 % Heptamolybdat, 2 % Monomolybdat und 14 % monoprotoniertes Heptamolybdat. Es ist deshalb günstiger, für den Vergleich Heptamolybdatfestkörper/Heptamolybdatlösung nach der "fingerprint-Methode" Lösungen mit C_{Mo} = o,2 m und Z = 1,1 und nicht Lösungen mit Z = 1,14 heranzuziehen. Die Bande bei 9oo cm^{-1} des Lösungsspektrums ist auf jeden Fall etwas durch noch vorhandene MoO_4^{2-}-Ionen (Hauptbande bei 898 cm^{-1}) beeinflußt.

Das Ergebnis von WIESE[55], der auf Grund UV-spektroskopischer Untersuchungen an Molybdatlösungen mit

---

* Die %-Angaben der verschiedenen Molybdatspezies sind im folgenden jeweils der Molybdänbruch, das ist der Bruchteil des Molybdaäns, der in der zur Diskussion stehenden Spezies vorliegt.

C_{Mo} = o,24 m beim Ansäuern bis P = 1,o die Bildung eines $Mo_6O_{21}^{6-}$-Ions und später bis P = 1,14 die quantitative Bildung des $Mo_7O_{24}^{6-}$-Ions beobachtet haben will, ist aus mehreren Gründen unmöglich. Abgesehen von den ramanspektroskopischen Untersuchungen zeigt auch eine Vergleichsrechnung unter Anwendung des MWG, daß ein solcher Sachverhalt nicht möglich ist. Es gibt keinen Satz Bildungskonstanten $\beta_{6,6}$ und $\beta_{8,7}$, der für den Ansäuerungsbereich P = O bis P ≈ 1 die weitgehende Bildung eines $Mo_6O_{21}^{6-}$-Ions und anschließend bis zum Ansäuerungsgrad P ≈ 1,14 die weitgehende Bildung eines $Mo_7O_{24}^{6-}$-Ions zuläßt. Dies wird aus Abb. 47 deutlich, wo die Konzentrationsverhältnisse von MoO_4^{2-}, $Mo_6O_{21}^{6-}$ und $Mo_7O_{24}^{6-}$ in Abhängigkeit vom Ansäuerungsgrad P aufgetragen sind. Für die Rechnung wurde die Molybdatkonzentration C_{Mo} = o,24 m, bei der WIESE seine Untersuchungen ausführte, und die Brutto-Bildungskonstanten von SASAKI und SILLÉN[9)] verwendet. Die Spezies $Mo_6O_{21}^{6-}$ wurde zusätzlich angenommen und ihre Bildungskonstante variiert. Es zeigt sich, daß mit $\beta_{6,6} = 4 \cdot 1o^{45}$ zwar die Spezies $Mo_6O_{21}^{6-}$ bis P ≈ 1,o praktisch quantitativ (Molybdänbruch etwa 9o %) vorliegt, sich dann aber die Heptamolybdationen bei P ≈ 1,1 nur zu 3o % bilden können. Mit $\beta_{6,6} = 1 \cdot 1o^{43}$ bildet sich beim Ansäuerungsgrad P ≈ 1,1 Heptamolybdat praktisch quantitativ (etwa 85 %), aber die Spezies $Mo_6O_{21}^{6-}$ erreicht im Ansäuerungsbereich P = O bis P ≈ 1,o nie mehr als

1o %. Mit $\beta_{6,6} = 3 \cdot 1o^{44}$ ergibt die Rechnung, daß sowohl die Spezies $Mo_6O_{21}^{6-}$ bei $P \approx o,9$ als auch $Mo_7O_{24}^{6-}$ bei $P \approx 1,1$ nur eine Maximalkonzentration von etwa 65 % erreichen können.

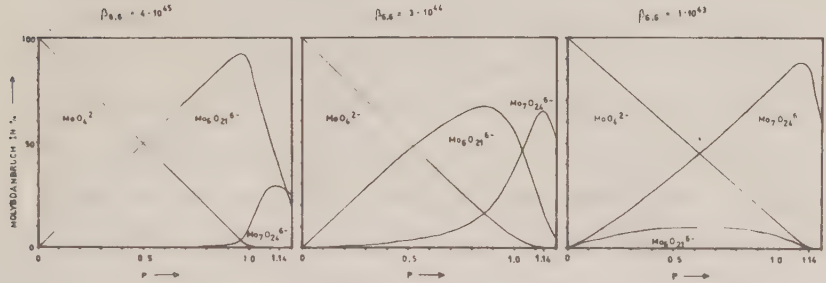

Abb.47: Konzentrationsverteilung der Spezies MoO_4^{2-}, $Mo_6O_{21}^{6-}$ und $Mo_7O_{24}^{6-}$ in Abhängigkeit von der Brutto-Bildungskonstante $\beta_{6,6}$ (übrige Bildungskonstanten nach SASAKI und SILLÉN)

Auch hätte WIESE auf Grund der Geradenstücke im Bereich $P = o,1$ bis ≈ 1 im Diagramm E/P gegen P (oder der in der Kurve auftretenden Änderungen bei $P \approx 0$) nicht auf die einheitliche Bildung eines $Mo_6O_{21}^{6-}$-Ions schließen dürfen. Abb. 48 zeigt schematisch die Veränderung der Extinktion und des Quotienten E/P in Abhängigkeit von P. Für die einheitliche Reaktion

$$6\ MoO_4^{2-} + 6\ H^+ \longrightarrow Mo_6O_{21}^{6-} + 3\ H_2O$$

wäre ein hyperbelförmiger Verlauf der Kurve $E/P = f(P)$ zu erwarten und nicht eine Gerade.

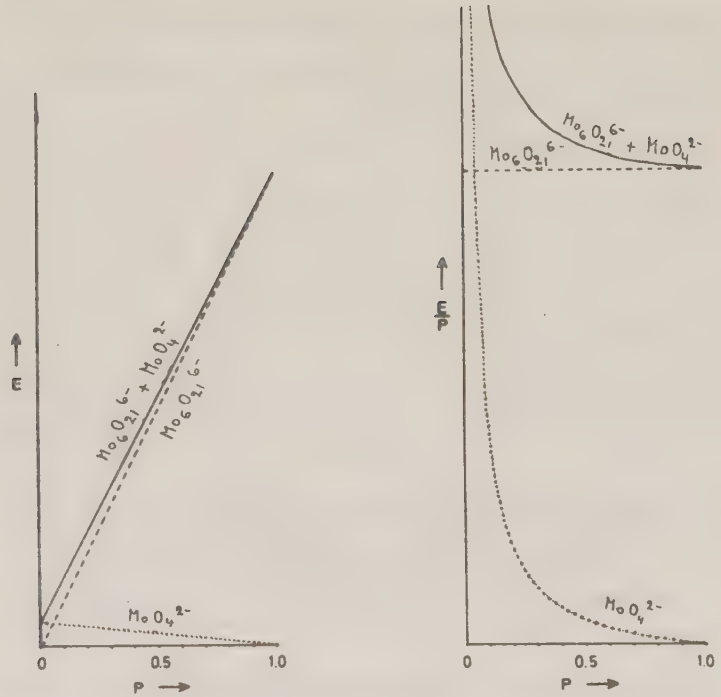

Abb.48: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Extinktion $E_\lambda = d\sum_i \varepsilon_{\lambda i} \cdot c_i$ ($i = MoO_4^{2-}$, $Mo_6O_{21}^{6-}$) und $E_\lambda/P = \frac{d}{P}\sum_i \varepsilon_{\lambda i} \cdot c_i$ vom Ansäuerungsgrad P unter Annahme der Reaktion $6\ MoO_4^{2-} + 6\ H^+ \longrightarrow Mo_6O_{21}^{6-} + 3\ H_2O$ im Bereich P = 0 bis P = 1,0. (Die Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{\lambda i}$ sind größenordnungsmäßig richtig für λ = 330 berücksichtigt).

Ob die im Reaktionsschema als B_1, B_2, B_3 bezeichneten Komponenten als $[HMo_7O_{24}]^{5-}$, $[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$ und $[H_3Mo_7O_{24}]^{3-}$ anzusehen sind, oder ob statt $[H_3Mo_7O_{24}]^{3-}$ das Oktamolybdat $Mo_8O_{26}^{4-}$ angenommen werden muß, ist, wie AVESTON et al.[5] gezeigt haben, auf Grund der Standardabweichung σ_z nicht eindeutig zu klären, obwohl das Schema von SASAKI und SILLÉN (Schema C in 5)) die beste Anpassung der Meßdaten liefert. Eine Vergleichsrechnung für Molybdatlösungen mit C_{Mo} = o,2 m unter Berücksichtigung von Oktamolybdationen (Gleichgewichtsschema und Bildungskonstanten von AVESTON et al. (Schema H) zeigt, daß bei Z = 1,5 8o % $Mo_8O_{26}^{4-}$-Ionen neben 2o % $[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$-Ionen vorliegen müßten, was sich schlecht mit den ramanspektroskopischen Untersuchungen vereinbaren läßt. Dagegen wird mit dem Schema C und den Konstanten von SASAKI und SILLÉN für Lösungen dieses Säuregrades ein Gemisch von 5 % $[HMo_7O_{24}]^{5-}$-, 47 % $[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$- und 48 % $[H_3Mo_7O_{24}]^{3-}$-Ionen berechnet. Ein solches Gemisch erklärt besser die große Breite und geringere Intensität der Banden im Ramanspektrum von Molybdatlösungen mit Z = 1,5.

Die Ultrazentrifugenmessungen und röntgenographischen Untersuchungen haben gezeigt, daß das in Lösungen mit $Z \approx 1{,}8$ praktisch quantitativ vorliegende Polymolybdation als $Mo_{36}O_{112}^{8-}$ anzusehen ist. Die Berechnung der Standardabweichung mit den Bildungskonstanten und Meß-

daten von SASAKI und SILLÉN, wobei, um eine Nivellierung zu vermeiden, nur Meßreihen, bei denen Titrationswerte für $Z > 1,5$ vorlagen, verwendet wurden, ergibt $\sigma_Z = 0,0078$. Wird die von SASAKI angenommene Spezies $Mo_{19}O_{59}^{4-}$ gegen $Mo_{36}O_{112}^{8-}$ mit der Brutto-Bildungskonstante $\beta_{64,36} = 5 \cdot 10^{373}$ ausgetauscht, ergibt sich insgesamt eine nur wenig schlechtere Standardabweichung von $\sigma_Z = 0,0089$. Man muß jedoch beachten, daß mit zunehmender Molybdatkonzentration die Anpassungsrechnung bei Berücksichtigung des $Mo_{36}O_{112}^{8-}$-Ions immer günstiger ausfallen, bis schließlich die Standardabweichung kleiner als bei Rechnungen mit einem $Mo_{19}O_{59}^{4-}$-Ion werden. Dies deutet darauf hin, daß für Lösungen mit kleineren Molybdatkonzentrationen, die ramanspektroskopisch nicht mehr untersucht werden konnten, das angegebene Reaktionsschema möglicherweise modifiziert werden muß.

Vergleichsrechnungen mit den Brutto-Bildungskonstanten von SASAKI und SILLÉN und $\beta_{64,36} = 5 \cdot 10^{373}$ für das $Mo_{36}O_{112}^{8-}$-Ion zeigen, daß in Lösungen mit Molybdatkonzentrationen $C_{Mo} = 8 \cdot 10^{-5}$ m ungefähr 45 % Heptamolybdationen neben 55 % monomeren Spezies (MoO_4^{2-}, $HMoO_4^-$, H_2MoO_4) vorliegen. Bei Molybdatkonzentrationen von $C_{Mo} = 4 \cdot 10^{-5}$ bilden sich nur noch etwa 15 % Polymerenspezies. Für Konzentrationen $C_{Mo} < 1 \cdot 10^{-5}$ m ist nicht mehr mit Aggregationsreaktionen, sondern nur noch mit der Protonierung von Monomolybdat zu

$HMoO_4^-$ und H_2MoO_4 zu rechnen.

Für Molybdatkonzentrationen $C_{Mo} < 1o^{-3}$ m findet zwar noch die Aggregation zu Heptamolybdationen, aber nicht mehr zu $Mo_{36}O_{112}^{8-}$-Ionen statt. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen von PUNGOR und HALÁSZ[56], die bei UV-spektroskopischen Untersuchungen an Lösungen mit $C_{Mo} = 2 \cdot 1o^{-2}$ m nach der Bildung des Heptamolybdations und seiner Protonierung ab $Z \approx 1,5$ bis $Z \approx 2,o$ die Bildung eines weiteren Polyanions, das sie als "Oktamolybdation" bezeichneten, beobachteten. Dieses "Oktamolybdation" müßte nach den Untersuchungen dieser Arbeit als $Mo_{36}O_{112}^{8-}$-Ion angesehen werden. Für Lösungen mit $C_{Mo} = 1 \cdot 1o^{-3}$ m wurde von PUNGOR und HALÁSZ nur die Bildung des Heptamolybdations und seiner protonierten Formen beobachtet.

Die Berechnung einer Brutto-Bildungskonstante für das "Polykation" $(MoO_2Cl_2H_2O)_3$, $Z^+ = 4,o$, konnte nicht durchgeführt werden, da die Titrationswerte von SASAKI und SILLÉN für Molybdatlösungen bei $Z \approx 1,8$ enden.

8. Zusammenfassung

Zur Untersuchung der in angesäuerten Molybdatlösungen auftretenden Gleichgewichte der Polymolybdationen wurden die Ramanspektren der Molybdatlösungen gemessen. Der untersuchte Ansäuerungsbereich erstreckt sich von P = 0 bis P = 5. Einige weitere Messungen sind auch bei noch höheren Ansäuerungsgraden durchgeführt worden. Die Einsatzkonzentrationen an Molybdat variierten zwischen C_{Mo} = 0,1 m und C_{Mo} = 1,0 m. Der Inertsalzgehalt der Lösungen betrug immer $C_{Na(Cl)}$ = 1 m. Zur Eichung der Meßbedingungen wurde die Bande des NO_3^--Ions bei 1051 cm^{-1} benutzt.

Die Auswertung der Ramanspektren der angesäuerten Molybdatlösungen erfolgte auf zweierlei Weise. Einmal wurden sie qualitativ mit den Festkörpern aller aus wässriger Lösung darstellbaren Polymolybdatsalze verglichen. Außerdem ließen sie sich quantitativ über isosbestische Punkte und Intensitätsdifferenzendiagramme auswerten.

Zur weiteren Identifizierung der Polymolybdatsalze wurden auch IR-Spektren und röntgenographische Untersuchungen herangezogen. Durch Messungen mit der Ultrazentrifuge erfolgten die Molgewichtsbestimmungen der Polymerenspezies in den Lösungen. Mit einem Rechen-

Programm unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes konnten die Ergebnisse mit neueren Befunden der Literatur verglichen werden.

Nach den Untersuchungen dieser Arbeit lassen sich die in Abhängigkeit vom Ansäuerungsgrad P (bzw. Säuregrad Z) einer Molybdatlösung ausbildenden Polymolybdatspezies zu folgendem Gleichgewichtsschema zusammenfassen:

$$MoO_4^{2-} \overset{Z\approx 0\text{-}1,1}{\rightleftharpoons} Mo_7O_{24}^{6-} \overset{Z\approx 1,1\text{-}1,4}{\rightleftharpoons} HMo_7O_{24}^{5-} \overset{Z\approx 1,2\text{-}1,5}{\rightleftharpoons}$$

$$H_2Mo_7O_{24}^{4-} \overset{Z\approx 1,3\text{-}1,7}{\rightleftharpoons} H_3Mo_7O_{24}^{3-} \overset{Z\approx 1,5\text{-}1,8}{\rightleftharpoons} Mo_{36}O_{112}$$

$$\overset{Z>1,8}{\rightleftharpoons} (MoO_2Cl_2H_2O)_3$$

Dies Schema gilt nicht für zu verdünnte Lösungen ($C_{Mo} < 5 \cdot 10^{-3}$ m). Spezies, deren Gleichgewichtskonzentrationen nie mehr als 5 % erreichen, konnten nicht erfaßt werden. Eine Zeitabhängigkeit von Reaktionen konnte nicht festgestellt werden.

Im Ansäuerungsbereich P = 0 bis P≈ 1,1 zeigt sich durch das Auftreten isosbestischer Punkte in den Ramanspektren der sukzessiv angesäuerten Molybdatlösungen und durch Geraden in den Intensitätsdifferenzendiagrammen in Verbindung mit der Übereinstimmung der Ramanspektren der Salze $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ und $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ und der Ramanspektren der Lösungen vom Ansäuerungsgrad P = 0 bzw. P = 1,1, daß nur Monomolybdationen und Heptamolybdationen im Gleichgewicht vorliegen.

Die diesem Ansäuerungsbereich zuzuordnenden Natriumsalze "$Na_6Mo_7O_{24}$ • 14 H_2O" und "$Na_6Mo_7O_{24}$ • 23 H_2O" zeigen gegenüber $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ • 4 H_2O und $K_6Mo_7O_{24}$ • 4 H_2O bedeutende Unterschiede in den Ramanspektren und IR-Spektren. Es ergeben sich aber keine zwingenden Hinweise, daß in ihnen ein anders strukturiertes Heptamolybdation vorliegen muß.

Die Verhältnisse im Ansäuerungsbereich P $\approx$ 1,1 bis P $\approx$ 1,6 bleiben auch weiterhin ungenügend geklärt. Es liegen hier offensichtlich Gemische mehrerer Polymolybdatspezies vor. Die beste Erklärung, auch der ramanspektroskopischen Untersuchungen, bringt die Annahme von nur protonierten Heptamolybdatspezies. Eine Beteiligung des Oktamolybdations $Mo_8O_{26}^{4-}$ (mit der von LINDQVIST bestimmten Struktur) an den Gleichgewichten ist aber nicht sicher auszuschließen. Die Ansicht, daß bei Ansäuerungsgraden P $\approx$ 1,5 dieses Oktamolybdation die vorherrschende Polymerenspezies darstellt, dürfte aber nicht zutreffen.

Die Polymolybdationen der Salze "$(NH_4)_4Mo_8O_{26}$" (ohne H_2O!), "$Na_4Mo_8O_{26}$ • 12 H_2O" und der "Trimolybdate", die in dem Ansäuerungsbereich P $\approx$ 1,1 bis 1,6 ausfallen, sind nicht in nachweisbarer Konzentration in Lösung vorhanden.

Beim Säuregrad Z ≈ 1,8 (P ≈ 2,o) liegt praktisch quantitativ eine neue Polymerenspezies vor. Dies zeigt sich eindeutig am Auftreten isosbestischer Punkte in den Ramanspektren sukzessiv angesäuerter Molybdatlösungen und an den Geraden in den Intensitätsdifferenzendiagrammen. Die Ramanspektren einer Molybdatlösung dieses Säuregrades sind identisch mit den aus diesen Lösungen gut auskristallisierenden Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzen. Auf Grund der Molgewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge, röntgenographischen Untersuchungen und bildungsmechanistischen Betrachtungen wird dies Polyanion als $Mo_{36}O_{112}^{8-}$ angesehen. Ein Strukturvorschlag für dieses Makroisopolyanion, der mit den röntgenographischen Untersuchungsergebnissen im Einklang steht, ist gegeben worden. Eine endgültige Klärung muß eine Röntgenstrukturanalyse bringen, die durchgeführt werden soll.

Die bei weiterer Ansäuerung stattfindende einheitliche Umwandlung des Makroisopolyanions in eine neue Spezies ist, wiederum auf Grund isosbestischer Punkte und Geraden im Intensitätsdifferenzendiagramm, eindeutig nachgewiesen. Beim Ansäuerungsgrad P ≈ 5,o liegt diese wahrscheinlich kationische Spezies quantitativ vor. Da die Molgewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge auf eine Spezies mit dem Molgewicht ≈ 65o hinweisen, wird das Vorliegen einer $(MoO_2Cl_2H_2O)_3$-Gruppierung postuliert.

9. Literaturverzeichnis

1) G. JANDER u. K.F. JAHR, Kolloid-Beih. 41, 1 (1934).

2) P. SOUCHAY, Ann. Chim., 18 61, 73, 169 (1943).

3) I. LINDQVIST, Nova Acta Regia Soc. Sci. Upsaliensis Ser.IV, 15 No. 1 (195o).

4) D.L. KEPERT, Progr. Inorg. Chem. 4, 199 (1962).

5) J. AVESTON, E.W. ANACKER u. J.S. JOHNSON, Inorg. Chem., 3, 735 (1964).
J. AVESTON, Inorg. Chem. 3, 981 (1964).

6) O. GLEMSER, W. HOLZNAGEL u. S.I. ALI Z. Naturforsch. 2o6, 192 (1965).

7) O. GLEMSER, W. HOLZNAGEL, W. HÖLTJE, E. SCHWARZMANN, Z. Naturforsch. 2o6, 725 (1965).

8) K.F. JAHR u. J. FUCHS, Angew. Chem. 78, 725 (1966).

9) Y. SASAKI u. L.G. SILLÉN, Arkiv Kemi 29, 253 (1968).
Acta Chem. Scand. 18, 1o14 (1964).
Acta Chem. Scand. 15, 175 (1961).
Y. SASAKI, I. LINDQVIST u. L.G. SILLÉN, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 93 (1959).

1o) A. HÜLLEN, Naturwissensch. 51, 5o8 (1964).
Angew. Chem. 76, 588 (1964).

11) I. LINDQVIST, Arkiv Kemi 2, 325 (195o).

12) E. SHIMAO, Nature 214, 17o (1967).
Bull. Chem. Soc. Japan 4o, 16o9 (1967).

13) H.T. EVANS, J. Amer. Chem. Soc. 9o, 3275 (1968).

14) B.M. GATEHOUSE u. P. LEVERETT, Chem. Commun. 1968, 9o1.

15) I. LINDQVIST, Acta Cryst. 5, 667 (1952).

16) W.N. LIPSCOMB, Inorg. Chem. 4, 132 (1965).

17) G. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 368, 279 (1969).
R. ALLMANN, Acta Cryst. 27, 1393 (1971).
H. D'AMOUR u. R. ALLMANN, Z. Kristallogr. 136, 23 (1972).

18) I. LINDQVIST, Arkiv Kemi 2, 349 (195o).

19) J.F. KEGGIN, Nature 131, 9o8 (1933).
ibid 132, 351 (1933).
Proc. Roy. Soc. A144, 75 (1934).

2o) J. FUCHS u. K.F. JAHR, Z. Naturforsch. 23b, 138o (1968).

21) G. HENNING, Dissertation, FU Berlin, 1968.
G. HENNING u. A. HÜLLEN, Z. Kristallogr., 13o, 162 (1969).

22) L.O. ATOVMYAN u. O.N. KRASOCHKA,
Soviet Physics-Doklady 16, No. 1, 7 (1971).

23) J.L.T. WAUGH, D.P. SHOEMAKER u. L. PAULING,
Acta Cryst. 7, 438 (1954).

24) B. DAWSON, Acta Cryst. 6, 113 (1953).

25) D.D. DEXTER u. J.V. SILVERTON,
J. Amer. Chem. Soc. 9o, 3589 (1968).

26) R. SINGER u. H. GROSS, Helv. chim. Acta 17, 1o76 (1934).

27) Y. SASAKI, Abstracts VIIth Intern. Conf. on Coord. Chem.
Stockholm, 1962, S. 171.

28) P.G.J. RASMUSSEN, J. Chem. Educ. 44, 277 (1967).

29) G.B. KAUFFMANN u. P.F. VARTAIAN,
J. Chem. Educ 47, 212 (197o).

3o) L.A. WOODWARD, Raman Spektroscopy, Plenum Press,
New York, 1967, S. 36.

31) D.D. TUNNICLIFF u. A.C. JONES,
Spectrochimica Acta 18, 579 (1962).

32) R. MATTES, H. BIERBÜSSE u. J. FUCHS,
Z. Anorg. allg. Chem. 385, 23o (1971).

33) H. MAUSER, Z. Naturforsch. 23b 1o21 (1968).
ibid 23b, 1o25 (1968).

34) K.H. TYTKO, unveröffentlicht.

35) K.H. TYTKO, Dissertation, Aachen, 1967.

36) K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and
Coordination Compounds, Wiley-Intersience, New York,
197o, S. 61.

37) L.A. WOODWARD, Raman Spectroscopy, Plenum Press,
New York, 1967, S. 4o.

38) J. BYÉ, Ann. chim., ser. II 2o, 463 (1945).

39) I. BÖSCHEN, B. BUSS, B. KREBS u. O. GLEMSER,
Angew. Chem., im Druck.
I. BÖSCHEN, B. BUSS u. B. KREBS, Acta Cryst., im Druck.

4o) G. WAGNER, Dissertation, Göttingen, 197o.

41) W.D. HUNNIUS, Dissertation, FU Berlin, 197o.

42) R.F. WEINLAND u. W. KNÖLL, Z. anorg. Chem. 44, 81 (19o5).

43) F. KEHRMANN, Z. anorg. Chem. 7, 4o6 (1894).

44) O. GLEMSER u. W. HOLZNAGEL, Abstracts VIIth. Intern
Conf. on Coord. Chem., Stockholm, 1962, S. 173.

45) G. WEGENER, Dissertation, FU Berlin, 197o.

46) M. ZELLER, Model E Instruction Manuel,
Beckmann Instruments Inc, Section 5.

47) H.P. STOCK, Z. Naturforsch. 266, 179 (1971).

48) H.P. STOCK u. B. PLEWINSKY,
Kolloid-Z. u. Z. Polymere 249, 1148 (1971).

49) O. LAMM, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 17A, 1 (1944).

5o) J.S. JOHNSON, K.A. KRAUS u. G. SCATCHARD,
J. Phys. Chem. 58, 1o34 (1954).

51) T. SVEDBERG u. K.O. PEDERSEN, Die Ultrazentrifuge,
Verlag Th. Steinkopff, Dreden, 194o, S. 52.

52) K.H. TYTKO, Vortrag International Society for the
Study of Solute/Solute/Solvent Interactions, Marseille 1972.

53) K.H. TYTKO, unveröffentlichte Untersuchung.

54) Verfasser: K.H. TYTKO

55) G. WIESE, Z. Naturforsch. 27b, 616 (1972).

56) E. PUNGOR u. A. HALASZ, J. inorg. nucl. Chem. 32,
1187 (197o).

57) GMELIN's Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 53,
Molybdän, 8. Auflage, Berlin 1935, S. 253.

58) ibid, S. 224 u. 225, S. 234 u. 235, S. 259 u. 26o.

59) Stability Constants, Special Publication No. 17,
London 1964, S. 4o.

Lebenslauf

Am 26. Juli 1945 wurde ich als Sohn des Lehrers Kurt Schönfeld und seiner Ehefrau Erika, geb. Hartmann, in Auerbach (Erzgebirge) geboren.

Nach meiner Grundschulzeit von 1952 bis 1956 in Springe besuchte ich das Schiller-Gymnasium in Hameln, wo ich 1965 die Reifeprüfung ablegte. Im Anschluß daran mußte ich 18 Monate die Wehrpflicht ableisten.

Seit dem Wintersemester 1966/67 studiere ich in Göttingen Chemie. Nach dem Diplomvorexamen im Mai 1970 fertigte ich unter Leitung von Prof. Dr. O. Glemser meine Diplomarbeit an und bestand im Mai 1971 das Diplomhauptexamen in Chemie. Anschließend arbeitete ich an meiner Doktorarbeit.

Seit Oktober 1971 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.